

Сульфированные полинафтилимиды в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов †

А.Л.Русанов, Е.Г.Булычева, М.Г.Бугаенко, В.Ю.Войтекунас, М.Абади

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499) 135–5085*

Университет Монпелье 2

34095 Монпелье Седекс 5, пл. Эжена Батайона, Франция, факс +33(4)6714–9302

Проанализированы основные достижения в области синтеза сульфированных полинафтилимидов, а также их предшественников — сульфированных ароматических диаминов. Прослежена взаимосвязь между строением сульфированных полинафтилимидов и их физико-химическими характеристиками, такими как хемо- и термостойкость, влагопоглощение, ионообменная емкость и протонная проводимость. Продемонстрирована перспективность использования полинафтилимидов, содержащих сульфогруппы в боковых цепях макромолекул, для создания протонпроводящих полимерных электролитных мембран для топливных элементов.

Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

I. Введение	56
II. Синтез ароматических сульфодиаминов	57
III. Сульфированные полинафтилимиды на основе диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и ароматических сульфодиаминов	60
IV. Заключение	77

I. Введение

В последние десятилетия значительное внимание исследователей было сфокусировано на разработке топливных элементов (ТЭ), работающих на водороде и метаноле, поскольку они представляют собой экологически чистые источники энергии для стационарных и портативных энергетических установок.^{1–20} Особое внимание было уделено разработке

недорогих ТЭ с высокими эксплуатационными свойствами, отличающихся высокой продолжительностью эксплуатации.

Одними из ключевых компонентов ТЭ являются протонпроводящие полимерные электролитные мембраны (ПЭМ), в качестве которых в настоящее время наиболее часто используются мембраны «Nafion» на основе полиперфторсульфокислот.^{4, 21, 22} Эти мембраны характеризуются высокими протонной проводимостью (σ) и химической стабильностью. Однако мембраны «Nafion» очень дороги, они характеризуются высоким проскоком метанола и их можно эксплуатировать только при температурах ниже 80°C. В этой связи представляет интерес разработка альтернативных ПЭМ, в частности, на основе сульфированных полигетероариленов.^{5, 9, 10, 13, 15–17, 23}

Первые полигетероарилены были синтезированы в 60-х–70-х годах XX в.[‡] В ряду полигетероариленов наиболее заметное место занимают полиимиды (ПИ) — полимеры, обладающие хорошими пленкообразующими свойствами, высокими термическими и деформационно-прочностными характеристиками,^{25–34} т.е. теми самыми свойствами, которые должны быть присущи полимерам, используемым в качестве ПЭМ. Наиболее распространены ПИ, содержащие пятичленные имидные циклы, однако такие

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (499)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru

М.Г.Бугаенко. Инженер-исследователь той же лаборатории. Телефон: (499)135–9317, e-mail: margarita-b08@rambler.ru

Е.Г.Булычева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (499)135–9317, e-mail: bulychev@ineos.ac.ru

М.Абади. Профессор Университета Монпелье 2. e-mail: abadie@univ-montp2.fr

В.Ю.Войтекунас. Ассистент того же университета. e-mail: voytekunas@univ-montp2.fr

Область научных интересов авторов: полиимиды и другие гетероциклические полимеры.

Дата поступления 25 июня 2008 г.

† Обзор посвящен 100-летию со дня рождения академика В.В.Коршака.

‡ Химии полигетероариленов посвящена монография²⁴.

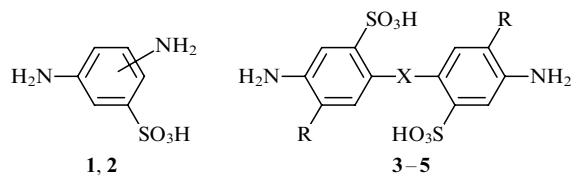
ПИ характеризуются невысокими гидролитической и хемотройкостью, что существенно ограничивает возможность их применения в качестве ПЭМ,^{35–40} поэтому было обращено внимание на ПИ, содержащие шестичленные имидные циклы, в частности на полинафтилимиды (ПНИ).

Полинафтилимиды характеризуются значительно большей устойчивостью к гидролизу и действию различных химических реагентов,^{40–45} чем ПИ, содержащие пятичленные имидные циклы.

Среди полинафтилимидов наибольший интерес представляют сульфированные полинафтилимиды (СПНИ), основным методом синтеза которых является полициклоконденсация нафталинбисангидридов, в первую очередь диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДАНТКК), с различными ароматическими диаминами, содержащими сульфогруппы. Строение последних позволяет в значительной степени варьировать характеристики целевых СПНИ, что определяет интерес к разработке новых ароматических сульфодиаминов (СДА).

II. Синтез ароматических сульфодиаминов

Некоторые СДА являются коммерческими продуктами, к ним, в частности, относятся 2,5- (1) и 3,5-диаминобензолсульфокислоты (2),^{38, 46} а также бензидин- (3), 5,5'-диметилбензидин- (4) и 4,4'-диаминотилбен-2,2'-дисульфокислоты (5).^{36, 46–48}

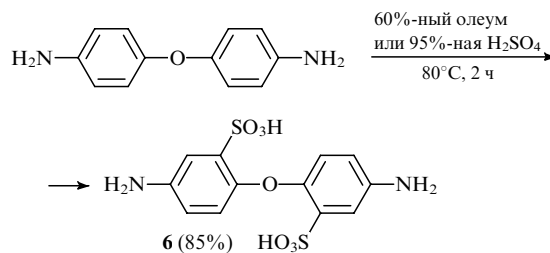


X = связь, R = H (3), Me (4);
X = –CH=CH–, R = H (5).

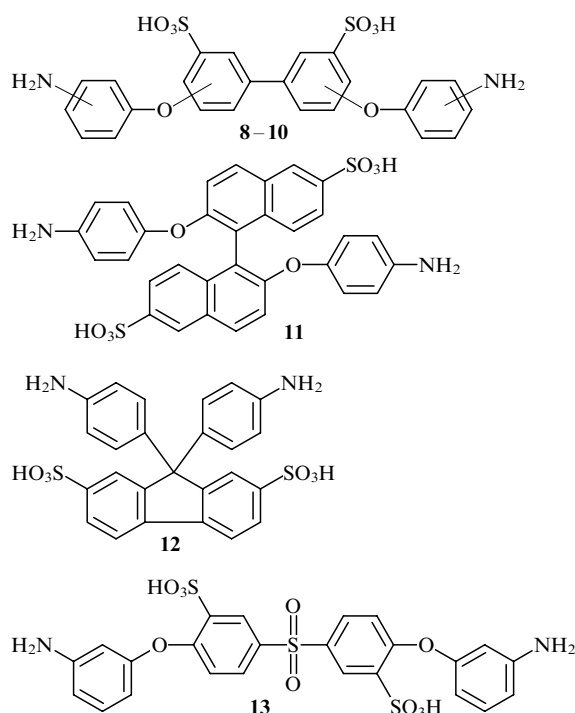
Из всех этих соединений только бензидин-2,2'-дисульфокислота (3, ДАДФДСК)⁸ нашла применение в синтезе СПНИ, а остальные соединения оказались непригодными для этих целей, так как СПНИ на их основе характеризуются либо плохой растворимостью, либо низкой протонной проводимостью.⁴⁶

Наряду с бензидин-2,2'-дисульфокислотой для синтеза СПНИ используются и другие ароматические сульфодиамины, которые можно разделить на два класса:⁴⁵ СДА, применяющиеся для синтеза СПНИ с сульфогруппами в основных цепях макромолекул, и СДА, позволяющие получать СПНИ с сульфогруппами в боковых фрагментах макромолекул. Соединения первого класса, в свою очередь, разделяются на два типа: соединения, в которых сульфогруппы находятся в тех же циклах, что и аминогруппы, и соединения, в которых сульфо- и аминогруппы находятся в разных циклах.

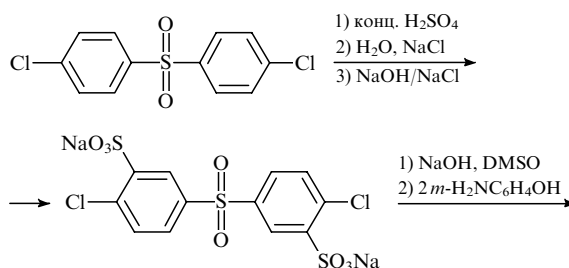
Среди СДА первого типа помимо перечисленных выше коммерческих продуктов 1–5 следует упомянуть также 4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоту (6, ДАДФОДСК)^{49, 50} и 4,4'-бис(4-амино-2-сульфокислоти)фенил (7),⁴⁵ которые получают сульфированием соответствующих диаминов. Например,



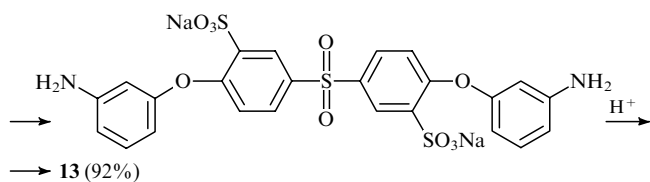
Ко второму типу СДА относятся 4,4'-бис(4-аминофеноксифенил)-3,3'-дисульфокислота (8),^{50, 51} 4,4'-бис(3-аминофеноксифенил)-3,3'-дисульфокислота (9),^{45, 52} 2,2'-бис(4-аминофеноксифенил)-5,5'-дисульфокислота (10),⁵³ 2,2'-бис(4-аминофеноксифенил)-1,1'-бинафтил-6,6'-дисульфокислота (11),⁵⁴ 9,9-бис(4-аминофенил)флуорен-2,7-дисульфокислота (12)^{50, 55} и бис[4-(3-аминофеноксифенил)сульфон-3,3'-дисульфокислота (13)].^{56, 57}



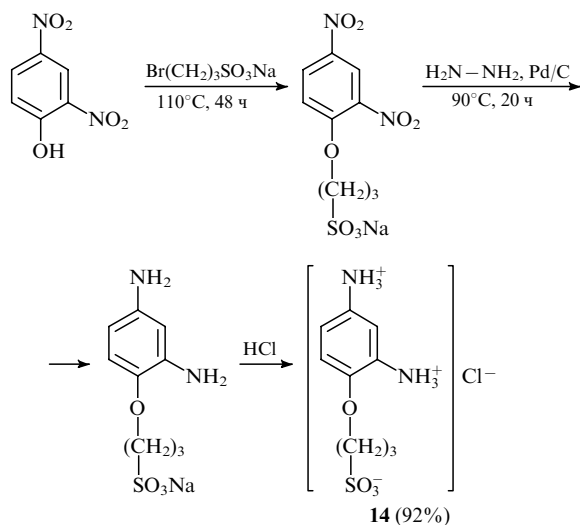
Соединения 8–12 получали прямым сульфированием соответствующих диаминов.^{44, 50, 51} Для этих целей использовали известные сульфированные агенты: концентрированную серную кислоту, чистый или смешанный с 95%-ной H₂SO₄ серный ангидрид и др. Реакции проводили при нагревании (обычно при 80°C), выходы продуктов составляли 67–93%. Бис[4-(3-аминофеноксифенил)сульфон-3,3'-дисульфокислота (13) была получена в результате ряда последовательных реакций, включающих сульфирование бис(4-хлорфенил)сульфона, конденсацию полученной динатриевой соли с 3-аминофенолом и восстановление продукта реакции.^{56, 57}



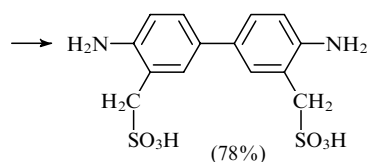
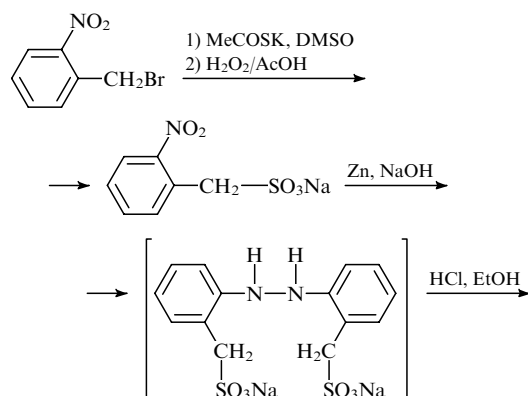
§ Бензидин-2,2'-дисульфокислота (4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислота, ДАДФДСК) — коммерческий продукт, выпускаемый фирмами «Acros Organics», «TCI», «Tokyo Kasei Co».



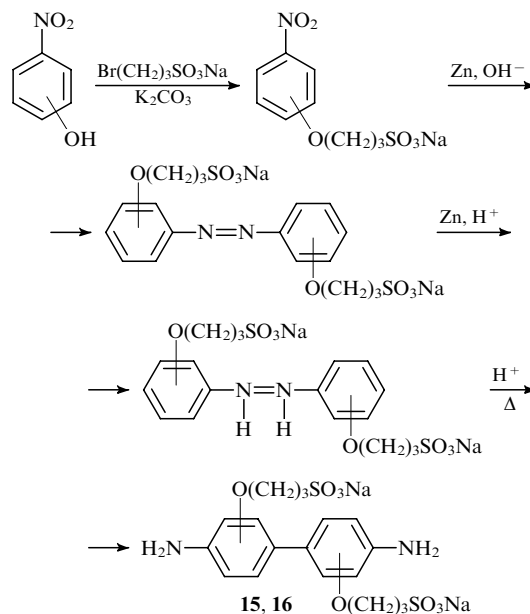
В работах^{58–65} описан синтез ряда ароматических диаминов, содержащих сульфогруппы в боковых алкильных или алкоксильных заместителях. Одно из простейших соединений этого ряда — 3-(2,4-диаминофенокси)пропансульфокислота (**14**) — было получено в виде гидрохлорида в результате обработки 2,4-динитрофенола натриевой солью 3-бромпропансульфокислоты с последующим восстановлением нитрогрупп.⁵⁸



Двухъядерные диамины с сульфогруппами в боковых алкильных заместителях получали по следующей схеме:^{59, 60}

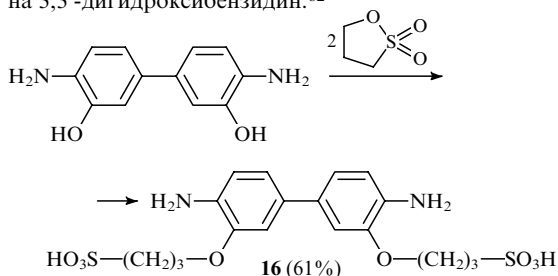


Бензидины с короткими ω-сульфоалкоксильными заместителями, например 2,2'- (**15**) и 3,3'-бис(3-сульфопропокси)-бензидины (**16**), синтезировали из соответствующих гидроксипроизводных.⁶¹



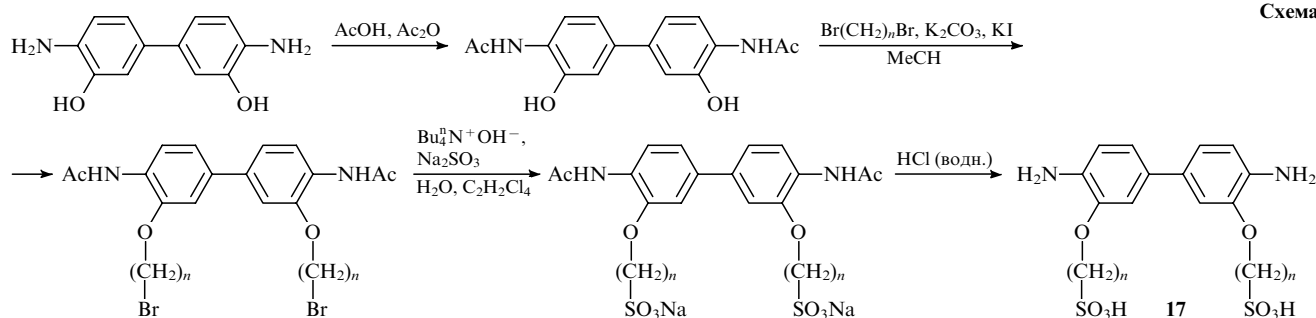
15: 2,2'-изомер, выход 60%; **16**: 3,3'-изомер, выход 30%.

Соединение **16** было получено также действием сульфтона на 3,3'-дигидроксibenзидин.⁶²



Бензидины **17** с сульфоалкоксигруппами большей длины[¶] получали путем многостадийных превращений 3,3'-дигидроксibenзидина (схема 1).^{59, 63}

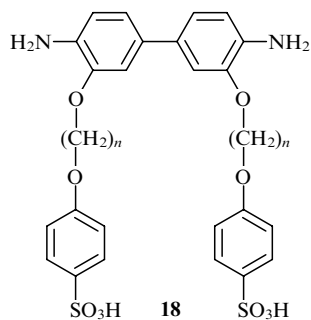
[¶] Этим путем можно получать и производные с короткими сульфоалкоксильными заместителями.



$n = 2, 10$ (90%), 12 (69%).

Схема 1

Аналогичным путем были синтезированы 3,3'-бис-[ω-(4-сульфофенокси)алкокси]бензидины (**18**),



$n = 2, 12$.

только вместо Na_2SO_3 использовали натриевую соль 4-гидроксифенилсульфокислоты.^{59, 63–65}

Диамин, содержащий сульфоарилоксигруппу в боковой цепи, — 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфокислоту (**19**) — получали из 2,4,6-тринитротолуола[†] в соответствии со схемой 2.^{69, 70}

[†] Синтез конденсационных мономеров на основе 2,4,6-тринитротолуола описан в работах^{66–68}.

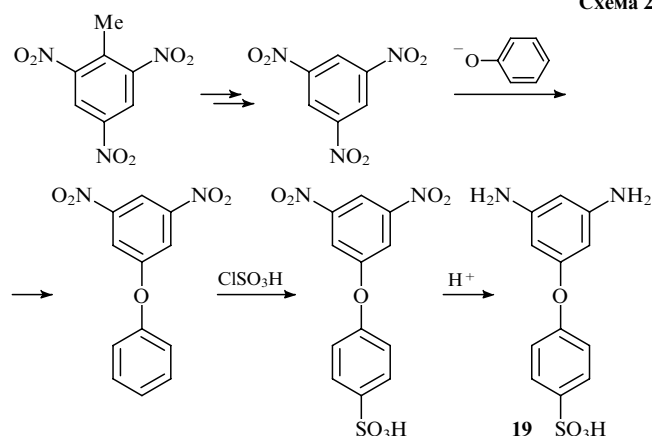


Схема 2

Бис[4-(4-аминофенокси)-2-(3-сульфобензоил)фенил]сульфон (**20**) был получен в результате многостадийного синтеза с использованием в качестве исходного соединения 4,4'-дихлордифенилсульфона (схема 3).⁶⁴

Диамины, содержащие несколько сульфогрупп в боковых цепях, например 3,5-диамино-3'-сульфо-4'-(4-сульфофенокси)- (**21a**) и 3,5-диамино-3'-сульфо-4'-(2,4-дисульфофенокси)бензофеноны (**21b**), были получены взаимодейст-

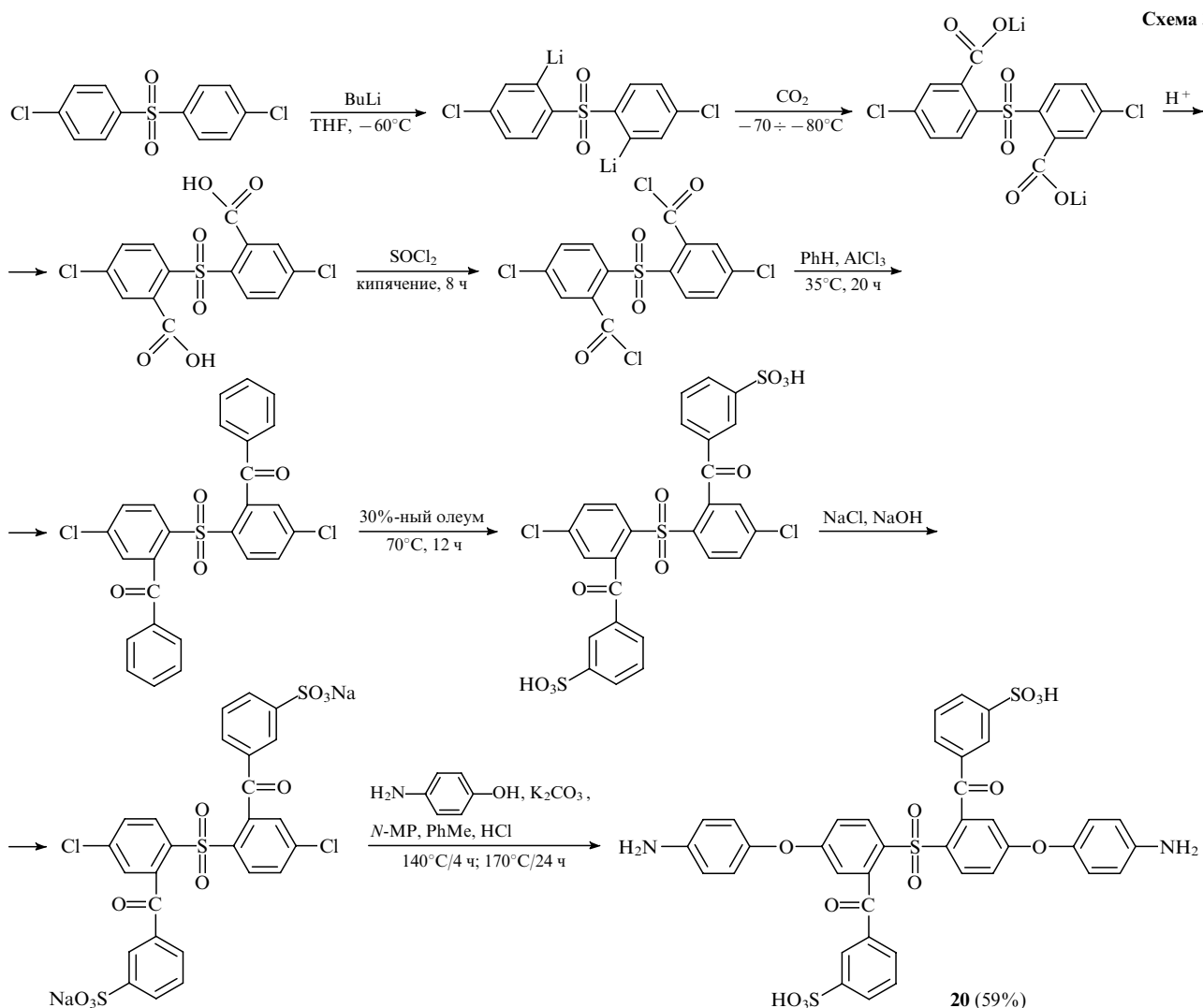
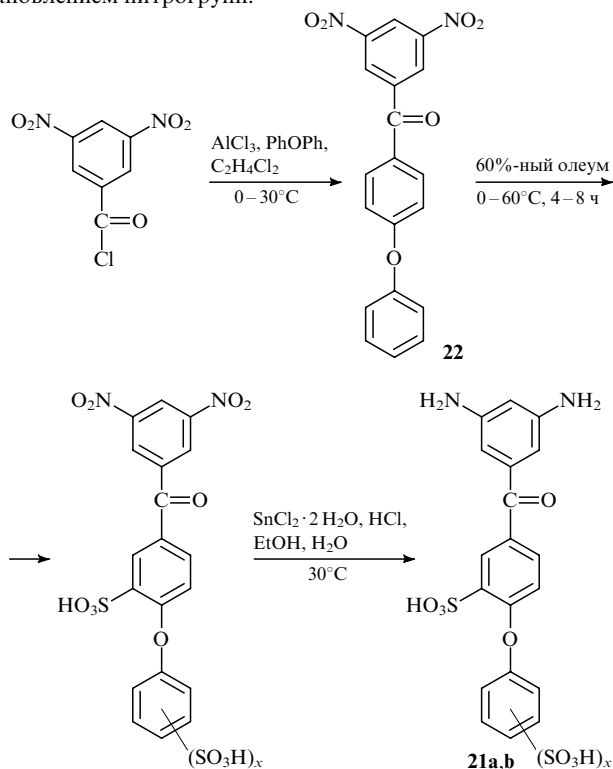


Схема 3

N-MP — *N*-метил-2-пирролидон.

вием хлорангидрида 3,5-динитробензойной кислоты с дифениловым эфиром по реакции Фриделя–Крафтса, с последующими сульфированием продукта реакции **22** и восстановлением нитрогрупп.⁶⁵



$x = 1$ (**a**, 41%), 2 (**b**, 70%).

III. Сульфированные полинафтилимиды на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и ароматических сульфодиаминов

Полициклоконденсация диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с сульфированными диаминами наиболее эффективно протекает в ароматических органических растворителях (феноле, *m*-крезоле, *n*-хлорфеноле) в присутствии триэтиламина, что позволяет проводить реакции в гомогенных условиях и избегать десульфирования.^{35–37, 71–76}

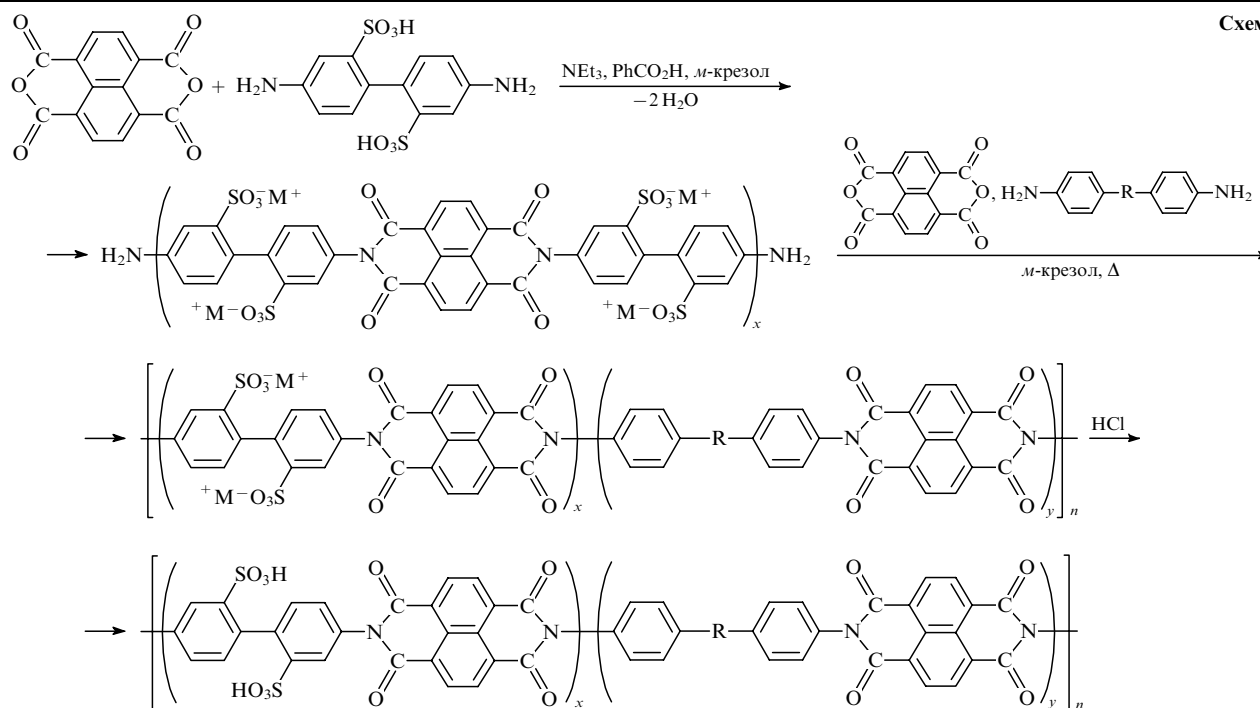
Синтез блочных и статистических СПНИ проводили с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора.^{77–81} В ряде случаев для увеличения эффективности реакции бензойную кислоту применяли в сочетании с азотистыми гетероциклическими соединениями.

В работах французских исследователей^{35–37, 71–76} показана целесообразность синтеза не гомополимерных СПНИ, характеризующихся плохой растворимостью в органических растворителях и плохими механическими характеристиками,⁴⁹ а сополимерных, получаемых взаимодействием ДАНТКК с сульфированными и несulfированными ароматическими диаминами, взятыми в различных соотношениях. Такой подход позволяет варьировать степень сульфирования и ряд других важных характеристик СПНИ в широких пределах.

1. Полинафтилимиды, содержащие сульфогруппы в основных цепях макромолекул

В качестве мономеров для синтеза СПНИ, содержащих сульфогруппы в основных цепях макромолекул, чаще всего используют ДАНТКК и бензидин-2,2'-дисульфокислоту (**3**). В частности, взаимодействием ДАНТКК и несulfированных диаминов (4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилметана) с ДАНТКК в среде фенольных растворителей были получены СПНИ **23a,b** (схема 4).³⁶

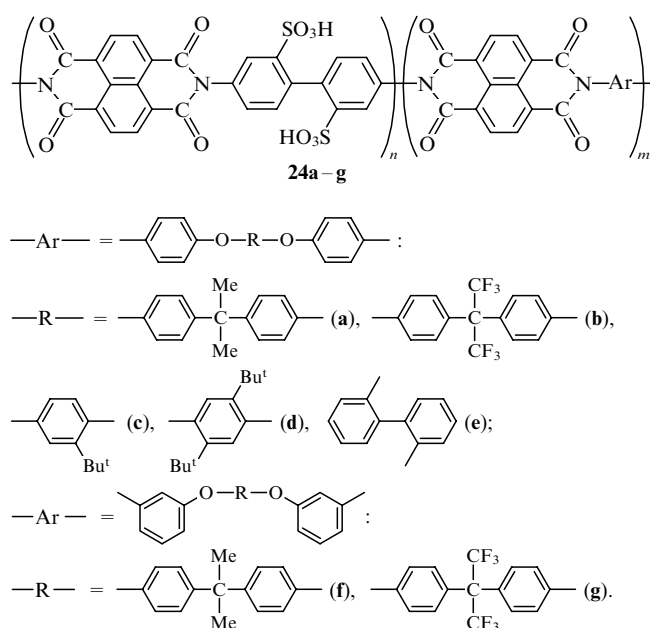
Схема 4



$M^+ = NHEt_3$; $R = O$ (**a**), CH_2 (**b**).

На первой стадии синтеза путем взаимодействия ДАНТКК с избытком кислоты **3** получали сульфированные олигомеры с концевыми аминогруппами. Полученные олигомеры вводили в реакцию с несulfированными диаминами и ДАНТКК. Мембраны на основе таких СПНИ характеризуются значительно большей устойчивостью в условиях работы ТЭ по сравнению с мембранами на основе сульфированных сополиимидов с пятичленными имидными циклами.

Пинери и соавт.⁷³ с использованием описанного в работе³⁶ подхода к синтезу СПНИ был получен ряд новых сополимеров **24** блочного строения на основе ДАДФДСК, ДАНТКК и три- или тетраядерных несulfированных диаминов.



Наряду с СПНИ блочного строения, получаемыми согласно схеме 4, были синтезированы статистические сополимеры; при этом реакции с участием сульфированных и несulfированных диаминов не разделялись.

В зависимости от структуры сополинафтилимиды **24** (в виде триэтиламмониевых солей) хорошо растворялись в холодном или горячем *N*-метил-2-пирролидоне (*N*-МП), хуже растворялись в пропиленкарбонате и не растворялись в диглиме. Определить молекулярные веса этих полимеров методами ГПХ или светорассеяния не удалось вследствие ассоциации полимерных цепей в растворах, однако факт получения из реакционных растворов волокнистых материалов, а также изготовление прочных пленок (мембран) методом полива свидетельствуют в пользу высоких молекулярных масс рассматриваемых полимеров.

Мембраны на основе СПНИ **24** были изготовлены методом полива из растворов в *m*-крезоле при 120°C с последующей сушкой на горячей пластине при 50°C/2 ч, 100°C/2 ч и 150°C/1 ч. Полученные мембраны толщиной 25–40 мкм переводили в протонную форму выдерживанием в 0.1 М растворе HCl с последующей промывкой водой.

Исследование термостойкости мембран на основе СПНИ **24** методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) показало наличие нескольких областей потери массы: в области от 25 до 100°C происходит удаление абсорбированной воды; в области от 100 до 200°C — удаление остаточного *m*-крезола; в области от 200 до 400°C —

реакция десульфирования, а при температурах выше 420°C начинается деструкция основных цепей макромолекул.

Изучение гидролитической стабильности СПНИ **24** в дистиллированной воде при 80°C показало, что по стабильности эти полимеры занимают промежуточное положение между полиимидом на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и диангида 3,3',4,4'-тетракарбосифенилоксида, который гидролизировался и становился хрупким уже через несколько минут после нахождения в воде при этой температуре, и ранее рассмотренным СПНИ **23a**, который сохранял устойчивость в этих условиях в течение 1000 ч.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными по гидролитической стабильности модельных соединений фталиимидного и нафтилимидного рядов.⁸² Исследование морфологии мембран на основе СПНИ **24** методом малоуглового рассеяния нейтронов показало наличие широких максимумов рассеяния (так называемых «иономерных пиков»), характерных для блочных ионных полимеров, что является следствием разделения фаз ионных доменов и гидрофобных полимерных матриц.

Исследование протонной проводимости полученных на основе СПНИ **24** мембран (данные для СПНИ **24f** и **24g** приведены в табл. 1) показало, что по величине σ эти мембраны существенно уступают традиционным протонпроводящим мембранам «Nafion»,⁸³ для которых значения σ составляют 10^{-2} – 10^{-1} См·см⁻¹. (Следует, однако, отметить, что в работе⁴⁹ для мембран на основе тех же сополимеров были получены значения σ , которые на порядок превышают значения, приведенные в табл. 1, и практически совпадают с величинами, характерными для мембран «Nafion-117».)

В работе⁸⁴ описан синтез статистических СПНИ **23a**, **23b**, **23c** (R = SO₂), **24a** и **24b** (схема 5). Авторы изучили влияние строения несulfированных диаминов на характеристики мембран, полученных на основе этих СПНИ. Было показано, что все синтезированные СПНИ растворяются в *m*-крезоле при комнатной температуре. В то же время их растворимость в *N*-МП, диметилацетамиде (ДМАА) и ДМСО зависела от строения используемых несulfированных диаминов. Так, СПНИ **24b** растворяется во всех перечисленных растворителях при комнатной температуре, тогда как СПНИ **24a**, **23a** и, особенно, **23b** растворяются в этих растворителях частично или не растворяются вообще.

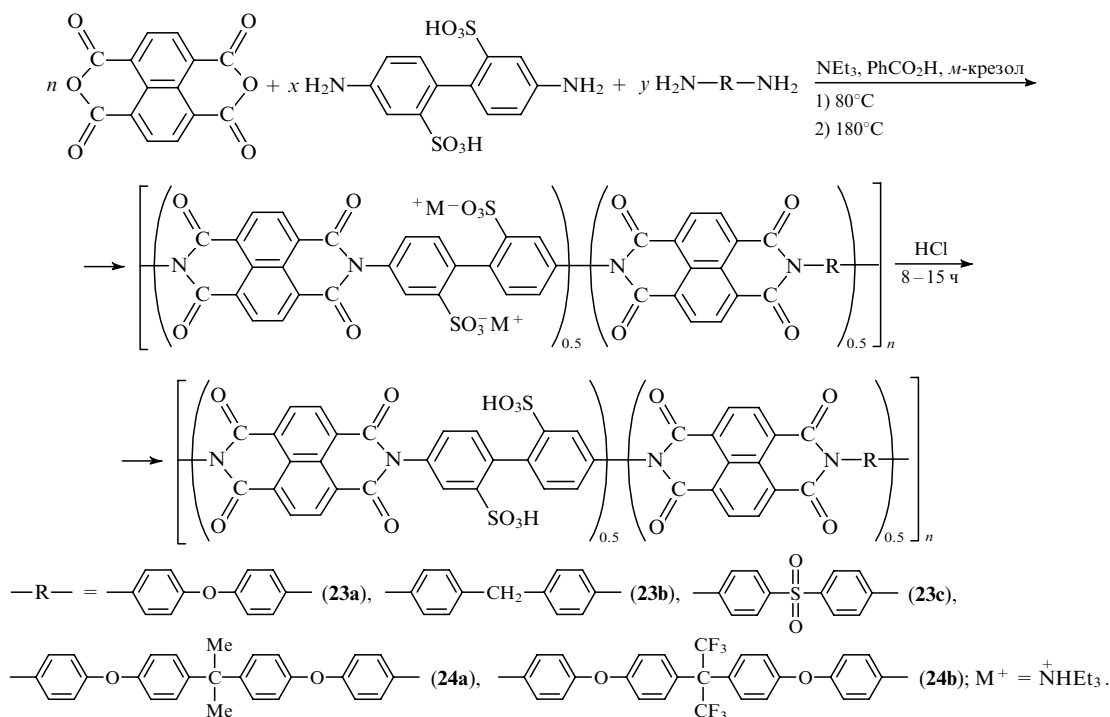
Изучение термостойкости СПНИ **23a–c**, **24a** и **24b** методом ДТГА (N₂, $\Delta T = 4.5$ град·мин⁻¹) показало,⁸⁴ что все полимеры независимо от их строения деструктурируются в три стадии в одних и тех же температурных областях: в

Таблица 1. Ионообменная емкость (ИЕС), влагопоглощение и протонная проводимость (σ) СПНИ **24f** и **24g**.⁷³

СПНИ	<i>n</i>	<i>m</i>	ИЕС, мэкв·г ⁻¹	Влагопоглощение ^a	σ , См·см ⁻¹
24f	5	20.0	0.63	135.0	0.00032
	5	11.6	0.96	19.0	0.0013
	5	7.5	1.30	27.0	0.0065
	5	5.0	1.64	42.0	0.0059
24g	5	20.0	0.56	14.0	0.0004
	5	11.6	0.86	22.0	0.0017
	5	7.5	1.17	31.0	0.0046
	5	5.0	1.51	41.0	0.0071
	5	3.3	1.86	48.5	0.0083

^a В % к высушенному полимеру.

Схема 5



области $\sim 100^\circ\text{C}$ происходит удаление абсорбированной влаги из гигроскопических СПНИ, при $\sim 300^\circ\text{C}$ — деструкция сульфогрупп, а при $470-525^\circ\text{C}$ — деструкция основных цепей макромолекул. Наибольшей термостойкостью в этой температурной области обладал СПНИ **23a**, а наименьшей — СПНИ **24b**.

Изучение ионообменных емкостей СПНИ **23a–c**, **24a** и **24b**, которые зависят, как известно, от количества сульфогрупп,^{85–87} показало, что они уменьшаются с увеличением размера радикала, входящего в остаток несulfированного диамин и находятся в пределах $1.28-2.01 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 2).⁸⁴

Изучение протонной проводимости рассматриваемых СПНИ показало, что зависимость между величинами ИЕС и σ отсутствует (см. табл. 2). В температурной области до 50°C все изученные СПНИ обладали меньшей протонной проводимостью, чем «Nafion-115», но при 90°C все СПНИ демонстрировали большую проводимость, чем «Nafion-115». Наибольшее значение σ при 90°C наблюдалось у СПНИ **24b**, что свидетельствует о преимущественном влиянии на протонную проводимость фракционного свободного объема, определяющего «удерживание» молекул воды в порах полимеров.^{88, 89}

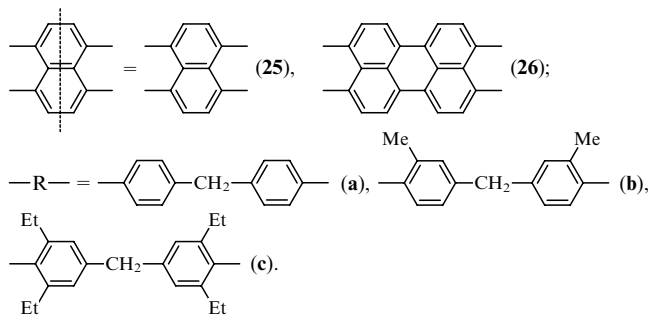
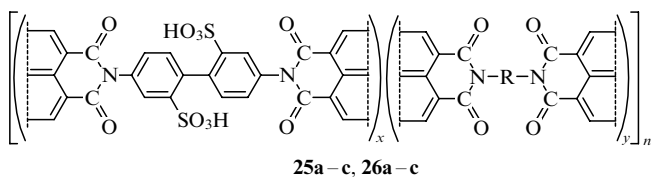
Таблица 2. Ионообменная емкость и протонная проводимость сополинафтилимидов **23a–c** и **24a, b**.

СПНИ	ИЕС мэкв $\cdot \text{г}^{-1}$	σ , См $\cdot \text{см}^{-1}$ при	
		50°C	90°C
23a	2.01	—	—
23b	1.76	0.0259	—
23c	1.66	0.0085	0.2218
24a	1.48	0.0758	0.1966
24b	1.28	0.0318	0.2828

Примечание. Для сравнения, протонная проводимость мембран «Nafion-115» составляет 0.1157 при 50°C и 0.1759 при 90°C .

Значительное внимание в работе⁸⁴ было уделено гидролитической стабильности СПНИ. В принципе, имеется прямая зависимость между ионообменной емкостью и гидрофильностью полимеров, а следовательно, гидролитической нестабильностью мембран. Однако, согласно экспериментальным данным, ионообменная емкость не единственный фактор, определяющий гидролитическую стабильность СПНИ. Значительно более важным фактором является гибкость макромолекулярных цепей, от которой зависит молекулярная релаксация, а следовательно, и гидролитическая стабильность мембран. Максимальной гибкостью обладают СПНИ **23c**, **24a** и **24b** с объемными мостиковыми SO_2 -, CMe_2 - и $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -группами; они же характеризуются наибольшей гидролитической стабильностью. Это наблюдение находится в согласии с данным работы⁴⁹.

В работе⁹⁰ изучено влияние строения несulfированных диаминов на свойства статистических СПНИ **25a–c** и **26a–c**.



Изучение растворимости полимеров **25** и **26** показало, что она увеличивается в рядах **25a < 25b < 25c** и **26a < 26b < 26c**, причем СПНИ **25** растворяются лучше, чем СПНИ **26**. При исследовании термостойкости синтезированных СПНИ

Схема 6

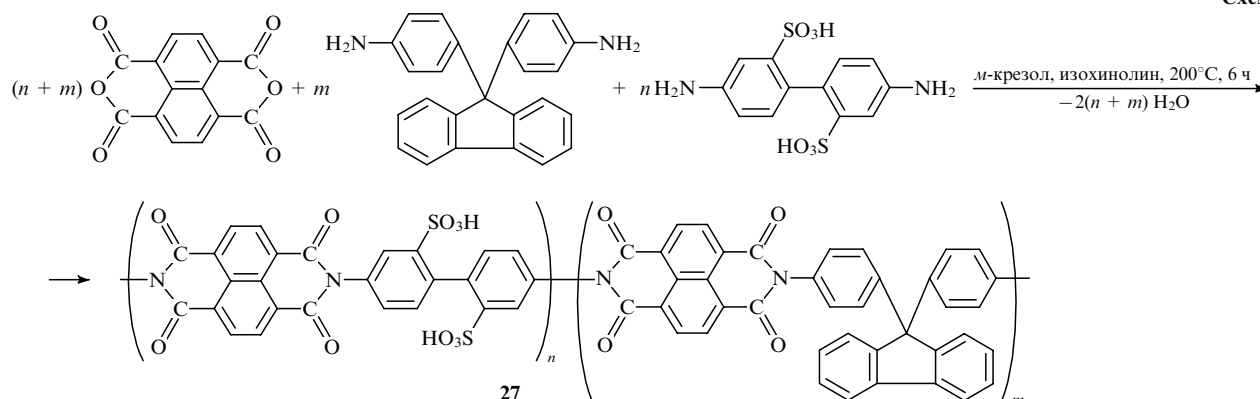


Таблица 3. Ионообменная емкость и протонная проводимость сополинафтилимидов **25a–c** ($x = y = 0.5$) и «Nafion-115».

Полимер	ИЕС, мэкв · г ⁻¹	σ , См · см ⁻¹ при			
		50°C	60°C	80°C	90°C
25a	1.76	0.0259	0.0538	0.0790	—
25b	1.72	0.0173	0.1213	0.3137	0.3777
25c	1.12	0.0087	0.0195	0.3265	0.1403
«Nafion-115»	—	0.1157	0.1338	0.1606	0.1759

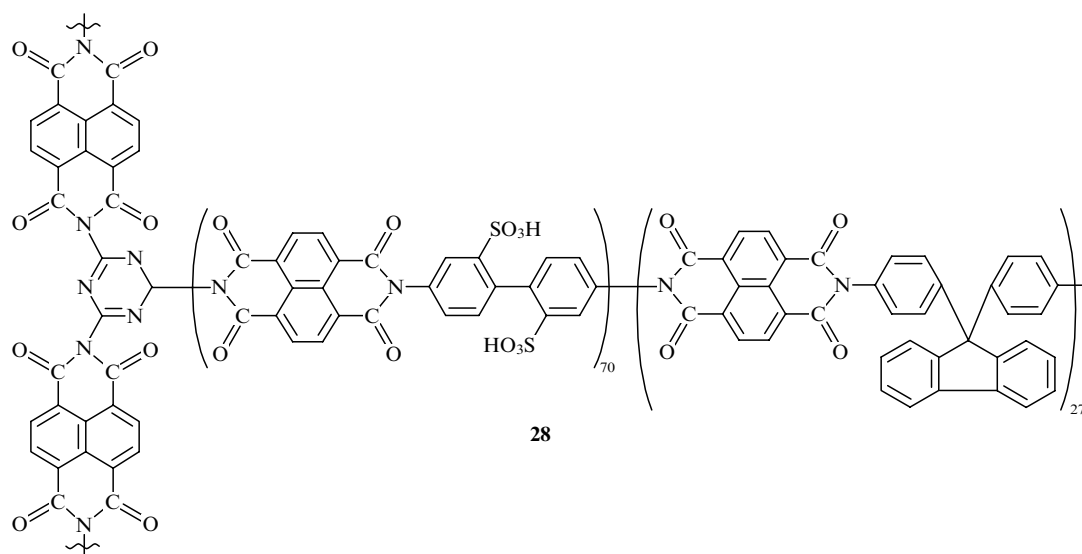
методом ДТГА было найдено, что деструкция сульфогрупп слабо зависит от строения полимеров, тогда как деструкция основных цепей ускоряется с увеличением числа и размера заместителей в радикале R.

При низких (до 70°C) температурах СПНИ **25** и **26** обладали меньшей по сравнению с «Nafion-115» протонной проводимостью, но, начиная с 70°C и выше, СПНИ характеризовались большим значением σ , чем «Nafion-115». Сопоставление значений σ и ИЕС полиимидов **25a**, **25b** и **25c** показало, что при температурах ниже 50°C наблюдается корреляция между величинами ИЕС и σ , причем введение алкильных заместителей способствует увеличению протонной проводимости (табл. 3), при более высоких температурах такой корреляции не наблюдается.

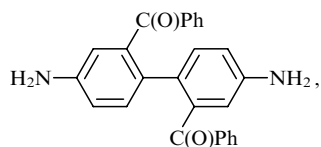
Работы^{91–95} посвящены синтезу жесткоцепных СПНИ с высокими вязкостными характеристиками растворов. В основе получения таких СПНИ лежит взаимодействие ДАНТКК с ДАДФДСК и ароматическими диаминами, свободными от «шарнирных» групп (например, с 9,9-бис(4-аминофенил)флуореном), взятыми в различных соотношениях. Синтез проводили в *m*-крезоле с использованием изохинолина в качестве катализатора (схема 6).

Мембраны, полученные на основе СПНИ **27**, обладали высокой термической и гидролитической стабильностью и привлекательными электрохимическими характеристиками, сопоставимыми с характеристиками мембран «Nafion».^{86, 87} Так, протонная проводимость мембран на основе СПНИ **27**, содержащего 30 мол.% ДАДФДСК, при 120°C и 100%-ной относительной влажности (ОВ) составляла 1.67 См · см⁻¹.

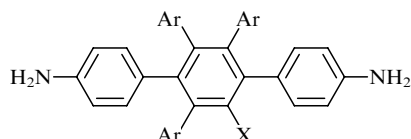
Разветвленные и «сшитые» сополинафтилимиды **28** были получены на основе ДАНТКК, ДАДФДСК и 9,9-бис(4-аминофенил)флуорена с использованием в качестве «ветвящего» мономера трифункционального меламина, взятого в количестве 2 мол.%.⁹⁵ Найдено, что разветвление и «сшивка» полимеров способствуют улучшению механических свойств и увеличению термоокислительной стабильности полученных на их основе мембран при некотором уменьшении их протонной проводимости.



В работах^{92,93} для синтеза сополимерных СПНИ помимо 9,9-бис(4-аминофенил)флуорена, *m*-фенилендиамин и 4,4'-диаминодифенилоксида были использованы также диамины, содержащие объемистые заместители, такие как 2,2'-дibenзоилбензидин,

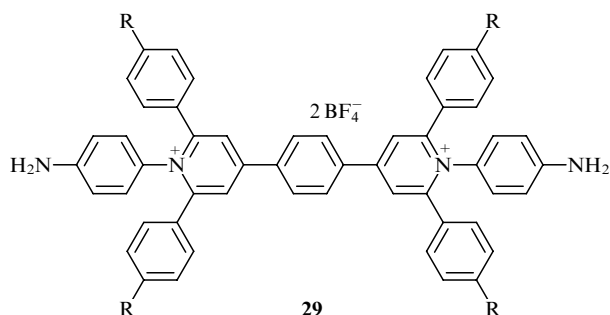


замещенные 1,4-бис(4-аминофенил)бензолы общей формулы



Ar = Ph; X = H, Ph; Ar = C₆H₄Ph-*p*, X = H; Ar = Naph, X = H,

а также диазапентафенилендиамины (**29**).[‡]



R = H, Me, OEt.

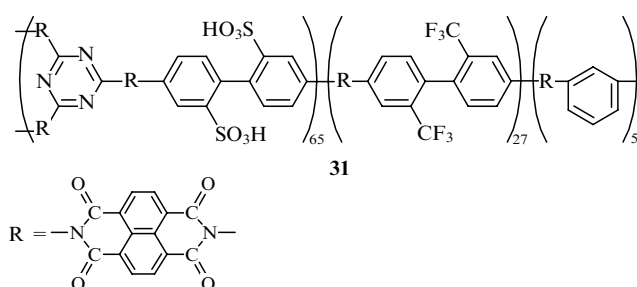
[‡] Синтез 2,2'-дibenзоилбензидаина описан в работах^{92,93}, 1,4-бис(4-аминофенил)бензолов — в работах^{96–98}, а диазапентафенилендиаминов — в работе⁹⁹.

Благодаря жесткоцепной структуре полученных сополинафтилимидов внутри макромолекул появляются незаполненные объемы, что способствует абсорбции воды. В результате мембраны на основе таких СПНИ характеризуются высокой протонной проводимостью даже при невысокой относительной влажности.

В поисках новых СПНИ, обладающих высокими протонной проводимостью и устойчивостью к гидролизу, авторы работ^{100,101} в качестве сомономеров ДАДФДСК использовали сразу два несulfированных диамина — 2,2'-бис(трифторметил)бензидин и *m*-фенилендиамин, — взятых в соотношении 3 : 1 (схема 7).

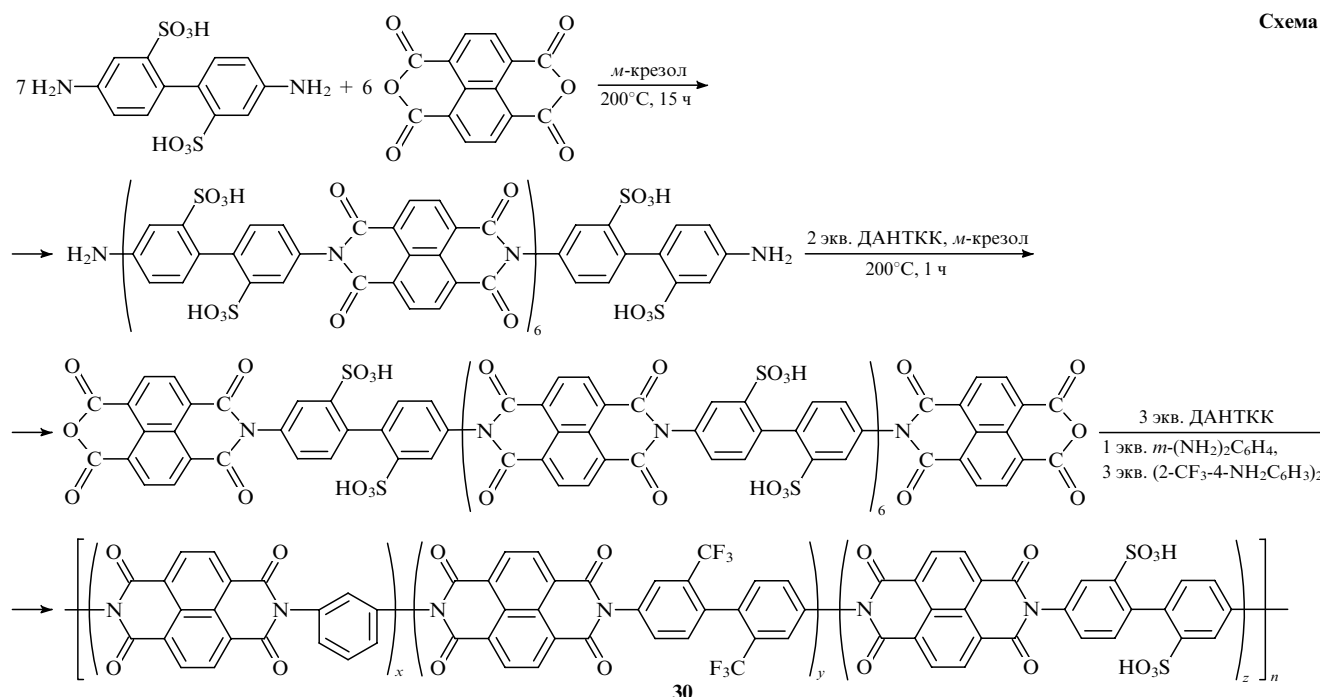
Исследования полученных на основе СПНИ **30** мембран показали, что увеличение содержания бис(трифторметил)бифениленовых фрагментов в макромолекулах сопровождается улучшением термоокислительной стабильности мембран. Мембраны на основе СПНИ **30** характеризовались высокой протонной проводимостью ($> 0.2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при 30–140°C (см.¹⁰¹) и были стабильны в воде при 90°C.¹⁰⁰

Наряду с линейными сополимерами **30** авторы работы¹⁰¹ получили разветвленный сополимер **31**.

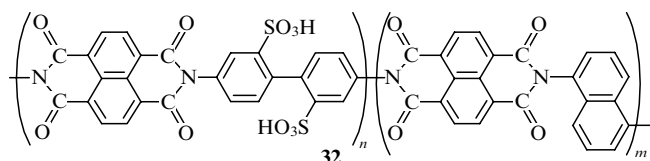


В качестве «ветвящего» сомономера они, как и авторы работы⁹⁵, использовали трифункциональный меламин в количестве 2 мол.%. Разветвленный сополимер **31** оказался более стабильным к действию окислителей, чем линейный сополимер **30**.¹⁰¹

Схема 7



В работе¹⁰² описан синтез сополимерных СПНИ **32**, содержащих 1,5-нафтиленовые группы.



$m = 10-70$ мол. %.

Сополимеры **32** растворялись в ДМСО, ДМФА и *N*-МП (причем их растворимость ухудшалась с ростом m) и обладали высокими молекулярными массами, что определяло возможность получения на их основе прочных мембран, сохраняющих, тем не менее, эластичность. Измерения протонной проводимости мембран на основе СПНИ **32** показали, что полимер с 30%-ным содержанием 1,5-нафтиленовых групп при 27°C обладал проводимостью $0.06 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, сопоставимой с проводимостью мембран типа «Nafion».

Анализируя различные свойства СПНИ на основе ДАДФДСК, авторы работы⁷³ показали, что основным недостатком этих полимеров и мембран на их основе является низкая гидролитическая стабильность.

Помимо ДАДФДСК для получения СПНИ была использована 4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота (**6**, ДАДФОДСК) или ее смеси с несulfированными диаминами. Синтез гомо- и сополиимидов на основе кислоты **6** был осуществлен в соответствии со схемой 8 с применением одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты, выполняющей функции катализатора. Таким путем были получены различные гомо- и сополинафтилимиды общей формулы **33** (см. схему 8).^{49,50} с молекулярными массами $M_n = 16\,000-18\,000$, $M_w = 53\,000-72\,000$ (ГПХ) и молекулярно-массовым распределением, равным 2.9–4.5.

Все синтезированные полимеры (в виде соли с триэтиламином) хорошо растворялись в *m*-крезоле, а некоторые из них — в ДМСО. Переход от солей к нейтральным полимерам

с сульфогруппами в протонной форме существенно сказался на их растворимости — многие из них растворялись в *N*-МП при нагревании.

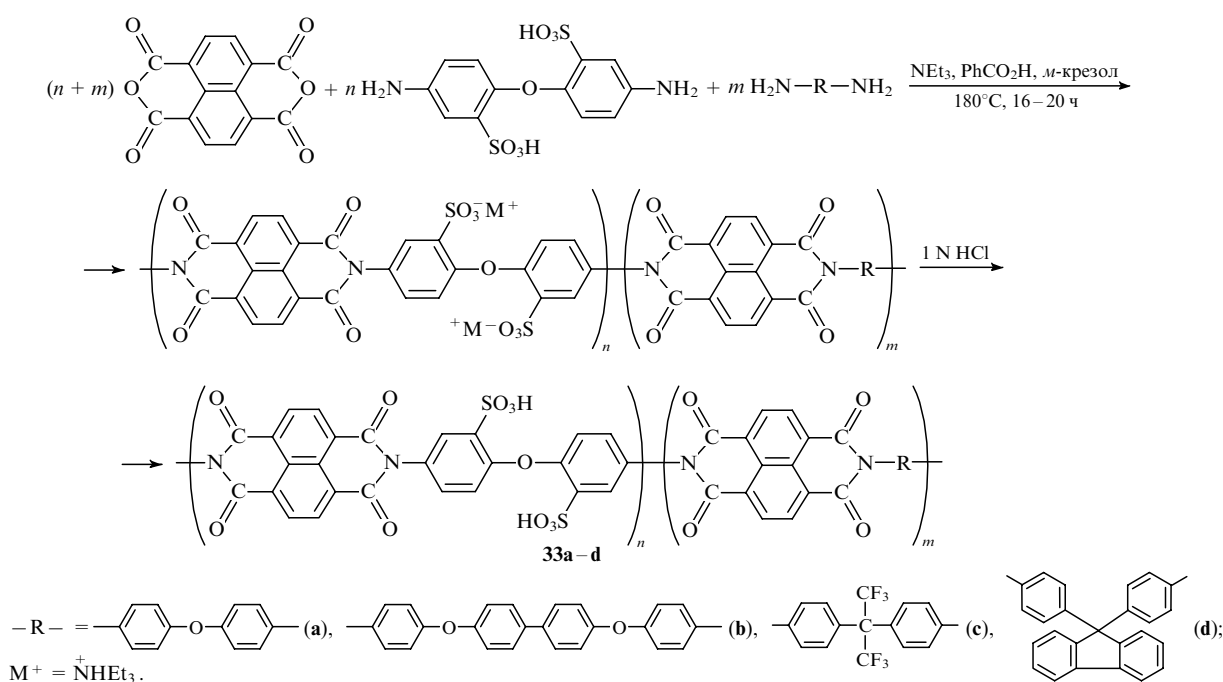
Изучение термостойкости полимеров методом ДТГА в сочетании с масс-спектрометрией показало, что начальные потери массы, наблюдаемые до 100°C, связаны с удалением абсорбированной влаги. Начиная с 288°C, потери массы связаны с деструкцией сульфогрупп с выделением SO и SO₂, а дальнейшие потери массы при $T \sim 500^\circ\text{C}$ — с деструкцией основных цепей макромолекул.

Ионообменная емкость мембран на основе СПНИ **33** составляла $1.71-3.37 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 4). Гомополиимид **33** ($n = 100\%$) характеризовался наибольшим значением ИЕС; значения ИЕС сополиимидов **33** меньше, чем гомополиимид, но больше, чем «Nafion-117». Что касается протонной проводимости гомо- и сополимеров **33**, то все сополимеры при 50°C и ОВ, равной 50–100%, обладали примерно одинаковой проводимостью, близкой к проводимости мембран «Nafion-117». Все мембраны демонстрировали увеличение протонной проводимости с ростом ОВ и температуры. В целом, значения σ рассматриваемых мембран сопоставимы со значениями σ СПНИ на основе ДАДФДСК.

Таблица 4. Ионообменная емкость и протонная проводимость мембран на основе СПНИ **33**.

СПНИ	n , %	m , %	ИЕС, мэкв · г ⁻¹	σ , См · см ⁻¹
Гомополимер	100	0	3.37	0.30
Сополимеры				
33a	50	50	1.95	0.12
33b	50	50	1.68	0.10
33c	50	50	1.73	0.11
33d	50	50	1.71	0.09

Примечание. Для сравнения, протонная проводимость и ионообменная емкость мембраны «Nafion-117» составляли $0.10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $0.91 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.



Наиболее существенным отличием мембран на основе СПНИ **33** от мембран на основе СПНИ, полученных с использованием ДАДФДСК, является их большая гидролитическая стабильность. Если мембрана на основе гомополинафтилимиды **24** полностью растворялась в воде при 50°C за несколько секунд, то мембрана, полученная из гомополинафтилимиды **33**, растворялась в воде только через 2 ч. В ряду сополиимидов также наблюдалось отчетливое превосходство мембран, полученных с применением ДАДФОДСК. Одной из причин большей гидролитической стабильности СПНИ на основе ДАДФОДСК является большая гибкость макромолекул, в результате чего легче протекает их релаксация. Подобный эффект ранее отмечался на примере несulfированных полифталимидов.²⁸ Жесткоцепные полифталимиды были менее устойчивы к гидролизу, чем гибкоцепные.

Второй причиной является большая основность ДАДФОДСК по сравнению с ДАДФДСК, а хорошо известно, что полиимиды, полученные из более основных диаминов, характеризуются большей гидролитической стабильностью, чем полиимиды из менее основных диаминов.^{49, 50}

Помимо ДАДФДСК и ДАДФОДСК для синтеза сополимерных СПНИ была использована 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенил-3,3'-дисульфокислота (**8**), содержащая амино- и сульфогруппы в разных ароматических ядрах.^{50, 51, 103} Синтез СПНИ **34** на основе кислоты **8** также проводили в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты, используемой в качестве катализатора.

Из всех синтезированных полимеров **34** наиболее детально был исследован гомополинафтилимид **34** ($n = 100\%$). Этот полимер растворялся только в *m*-крезоле, причем как в солевой, так и в протонной форме. Ионообменная емкость мембран толщиной 20 мкм, полученных на его основе, составляла 2.63 мэкв·г⁻¹, влагопоглощение при 80°C —

107 вес.% и протонная проводимость при 50°C и 80%-ной относительной влажности составляла 0.020 См·см⁻¹. Мембраны на основе гомополимера **34** отличались высокой гидролитической стабильностью, что обусловлено высокой гибкостью макромолекул и высокой основностью используемого sulfированного диамина. Весьма близкие характеристики показали мембраны на основе сополимера, полученного из ДАНТКК и ДАДФОДСК с добавлением 20% 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенила.^{51, 53}

Несколько высокомолекулярных гомо- и сополимерных СПНИ **35** были синтезированы в тех же условиях с использованием вместо кислоты **8** изомерной ей 2,2'-бис(4-аминофенокси)бифенил-5,5'-дисульфокислоты (**10**).

Благодаря нелинейной конфигурации макромолекул СПНИ **35** хорошо растворялись в *m*-крезоле, ДМСО, *N*-МП, ДМФА (причем как в солевой, так и в протонной форме). Мембраны, полученные на основе гомополинафтилимиды **35** ($n = 100\%$), растворялись даже в воде. Мембраны на основе сополинафтилимидов в воде не растворялись; они сохраняли механическую прочность после вымачивания в воде при 80°C в течение 40–1000 ч.

Изучение протонной проводимости мембран на основе СПНИ **35** и «Nafion-117» при 50°C и ОВ 10–100% показало, что при низких значениях ОВ (30%) проводимость мембран «Nafion-117» примерно в 10 раз превышала проводимость мембран на основе СПНИ. С ростом относительной влажности протонная проводимость СПНИ **35** росла быстрее, чем проводимость «Nafion-117», и при высоких значениях ОВ проводимости СПНИ и «Nafion-117» были сопоставимы, причем гомополиимид обладал более высокой проводимостью, чем сополиимиды, в силу более высокого значения ИЕС (табл. 5).

Следует отметить, что «Nafion-117» характеризуется низкой ионообменной емкостью (0.91 мэкв·г⁻¹) и низким вла-

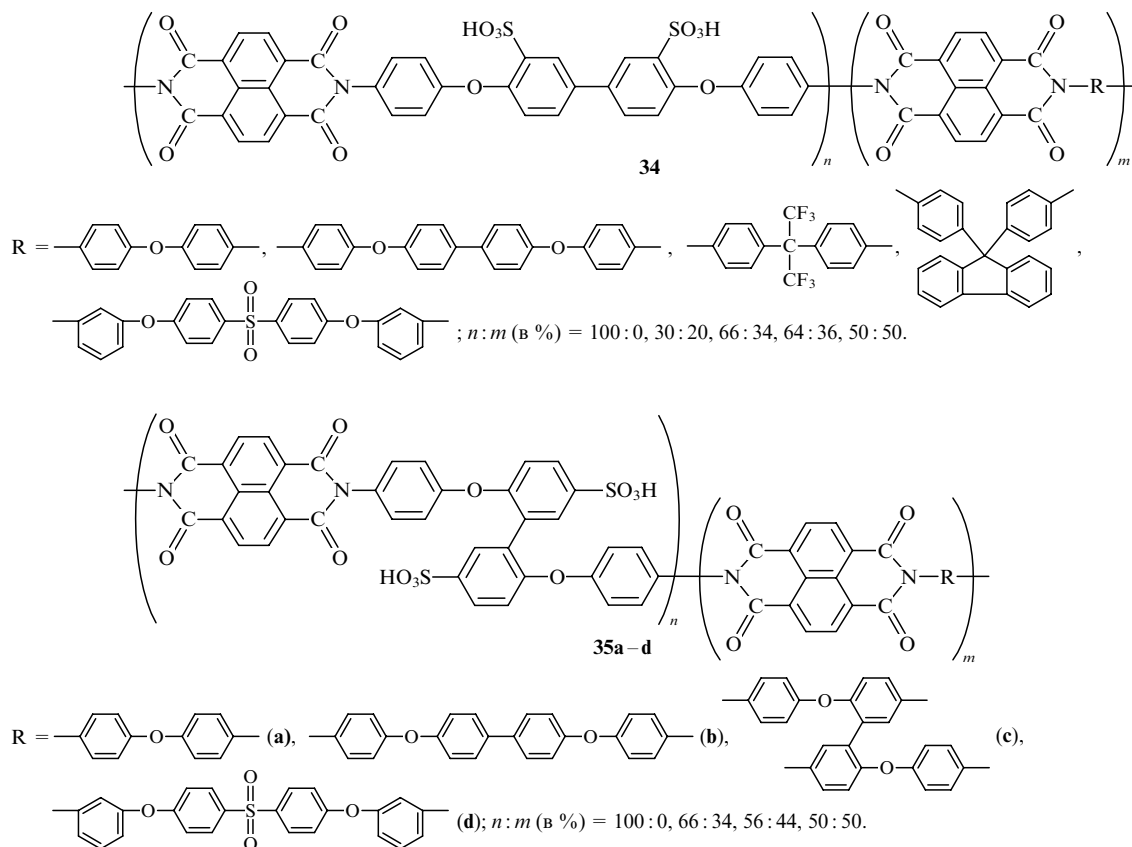


Таблица 5. Некоторые характеристики СПНИ 35.⁵³

СПНИ	<i>n</i> , %	<i>m</i> , %	$\eta_{\text{лог}}$, ^a дл · г ⁻¹	ИЕС, мэкв · г ⁻¹
Гомополимер	100	0	—	2.63
Сополимеры				
35a	56	44	3.15	1.85
35b	66	34	1.51	1.89
35c	66	34	3.53	1.89
35d	66	34	3.24	1.83

^a Вязкости солевых форм СПНИ измерены для 0.5%-ных растворов в ДМСО при 35°C.

гопоглощением, но высокой протонной проводимостью. Это объясняется тем, что «Nafion-117» имеет доменную структуру, в которой обогащенные ионами домены образуют ионные каналы, способствующие транспорту протонов.¹⁰⁴

Близкой к СПНИ 35 нелинейной конфигурации обладают СПНИ 36, полученные на основе ДАНТКК, 2,2'-бис(4-аминофеноксид)-1,1'-бинафтил-6,6'-дисульфокислоты (11) и 4,4'-диаминодифенилоксида, взятых в различных соотношениях.⁵⁴

Полимеры 36, подобно подавляющему большинству упомянутых выше СПНИ, получали полициклоконденсацией в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты при максимальной температуре 180°C в течение 12 ч. На первых стадиях реакций образуются СПНИ в форме триэтиламмониевых солей, хорошо растворимые в ДМАА, *N*-МП и ДМСО и обладающие высокими логарифмическими вязкостями растворов (табл. 6), что свидетельствует об их высоких молекулярных массах. Хорошая растворимость и высокие вязкостные характеристики солей СПНИ позволили получить на их основе высококачественные мембраны, которые были переведены в протонную форму путем их выдерживания в 1 *N* H₂SO₄.

Исследование термостойкости СПНИ 36 с применением метода ДТГА показало, что, подобно другим полимерам этого типа, они теряют массу в трех температурных областях: до 100°C (потеря абсорбированной влаги), ~300°C (деструкция сульфогрупп) и ~500°C (деструкция основных макромолекулярных цепей). Все СПНИ 36 характеризуются сравнительно высокой гидролитической стабильностью, что обусловлено гибкостью макромолекул и высокой основностью сульфированного диамина, используемого для их синтеза.

Как и следовало ожидать, ионообменная емкость мембран на основе СПНИ 36 увеличивалась по мере увеличения содержания остатков сульфированного диамина в СПНИ (т.е. с увеличением *n*, табл. 6). Протонная проводимость

Таблица 6. Некоторые характеристики СПНИ 36.⁵⁴

<i>n</i> : <i>m</i>	$\eta_{\text{лог}}$, ^a дл · г ⁻¹	ИЕС, мэкв · г ⁻¹	σ , См · см ⁻¹ при		
			20°C	60°C	80°C
30 : 70	1.32	1.00	0.0220	0.0356	0.0405
40 : 60	1.56	1.25	0.0496	0.0807	0.0933
50 : 50	1.45	1.50	0.0622	0.1010	0.1230
60 : 40	1.79	1.70	0.0945	0.1420	0.1610
70 : 30	1.74	1.81	0.0950	0.1280	0.1490
80 : 20	1.77	1.98	0.0875	—	—

Примечание. Значения σ для «Nafion-117» при температурах 20, 60 и 80°C составляют 0.0958, 0.1510 и 0.1720 См · см⁻¹ соответственно. ^a Измерены для солей СПНИ с триэтиламином.

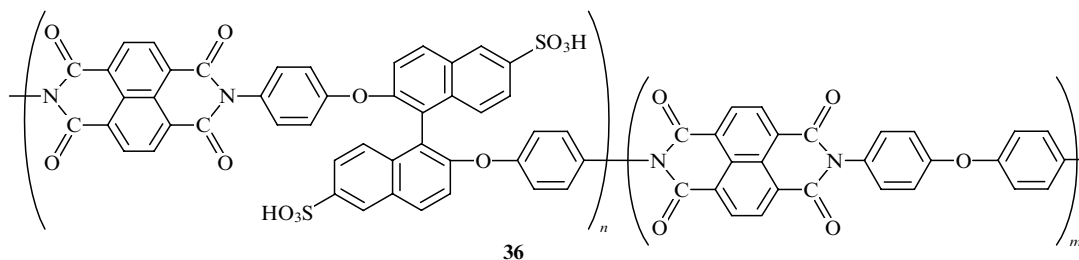
каждого конкретного СПНИ росла с ростом температуры (см. табл. 6). Максимальной проводимостью обладал сополимер с *n* : *m* = 60 : 40 (его проводимость сопоставима с проводимостью «Nafion-117»).

Полимеры с большим соотношением *n* : *m* обладали меньшей проводимостью, что авторы работы⁵⁴ связывают со спецификой микроструктуры полимеров. Проницаемость водорода через мембраны на основе СПНИ 36 при 20°C составляла $9 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-7}$ см² · с⁻¹ (в зависимости от степени сульфирования) и была на порядок ниже проницаемости через мембраны «Nafion» ($2 \cdot 10^{-6}$ см² · с⁻¹ при той же температуре).

Мак-Гратом с соавт.^{56, 57, 105, 106} были синтезированы СПНИ 37a–c на основе ДАНТКК, бис[4-(3-аминофеноксид)-фенил]сульфон-3,3'-дисульфокислоты (13) и *m*-фенилендиамин (СПНИ 37a), 4,4'-диаминодифенилоксида (СПНИ 37b) или бис[4-(3-аминофеноксид)фенил]сульфона (СПНИ 37c).

Сополимеры 37a–c были получены в *m*-крезоле с использованием триэтиламина, бензойной кислоты и изохинолина в качестве катализаторов, причем сначала кислоту 13 обрабатывали триэтиламином в среде *m*-крезола в течение 4 ч при комнатной температуре и только после этого в реакцию вводили остальные сомомеры. Таким путем были синтезированы высокомолекулярные статистические сополимеры с контролируемой степенью сульфирования. Свойства триэтиламмониевых солей СПНИ 37a–c с соотношениями *n* : *m* = 50 : 50 и 80 : 20 приведены в табл. 7. Триэтиламмониевые соли СПНИ 37a–c растворялись в *N*-МП, ДМСО, ДМАА. Соли полимеров с высокими степенями сульфирования растворялись также в горячем метаноле и воде.

Из растворов СПНИ 37a–c в *N*-МП методом полива были изготовлены прочные эластичные мембраны, при



n : *m* (в %) = 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20.

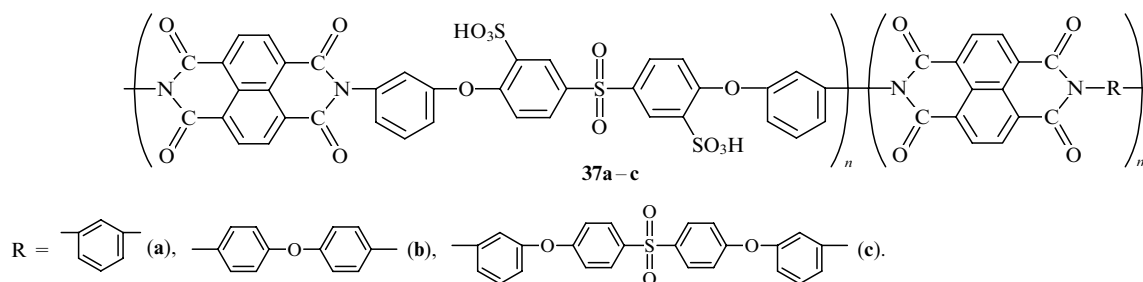


Таблица 7. Некоторые характеристики триэтиламмониевых солей СПНИ **37a–c**.

R	$n : m$	$\eta_{\text{лог}}, \text{дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$ (N-МП, 30°C)	M_n	Выход, %
37a	50 : 50	2.01	30 600	99
	80 : 20	1.15	20 000	96
37b	50 : 50	1.54	28 400	95
	80 : 20	1.85	44 300	96
37c	50 : 50	2.40	28 400	97
	80 : 20	1.65	31 000	96

этом значительное внимание было уделено процедуре перевода полученных мембран в сульфокислотную форму,¹⁰⁷ поскольку ее результаты оказывают существенное влияние на морфологию и проводимость целевых мембран. Методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что высокая степень восстановления достигается двумя различными путями:

— вымачиванием мембран в кипящей 0.5 M H_2SO_4 в течение 2 ч с последующим выдерживанием в 1.5 M H_2SO_4 при 25°C в течение 3 дн., а далее — в деионизованной воде при 25°C в течение 24 ч;

— вымачиванием в 1.5 M H_2SO_4 при 25°C в течение 10 дн.

Восстановленные СПНИ **37a–c** и мембраны на их основе хорошо растворялись в полярных апротонных растворителях (N-МП, ДМАА, ДМФА), а высокосульфированные сополимеры — в смеси воды с ацетоном (6 : 1).

Исследование термостойкости СПНИ **37c**, различающихся степенью сульфирования, методом ДТГА показало, что в сульфокислотной форме эти СПНИ более термостойки, чем в виде триэтиламмониевых солей. С увеличением степени сульфирования температура потери 5% массы уменьшалась (табл. 8).

Поскольку «кардовые» группировки считаются элементами, входящими как в основные, так и в боковые цепи макромолекул соответствующих полимеров,^{108, 109} то СПНИ на основе сульфированных диаминов, содержащих

Таблица 8. Ионообменная емкость и термостойкость СПНИ **37c**.

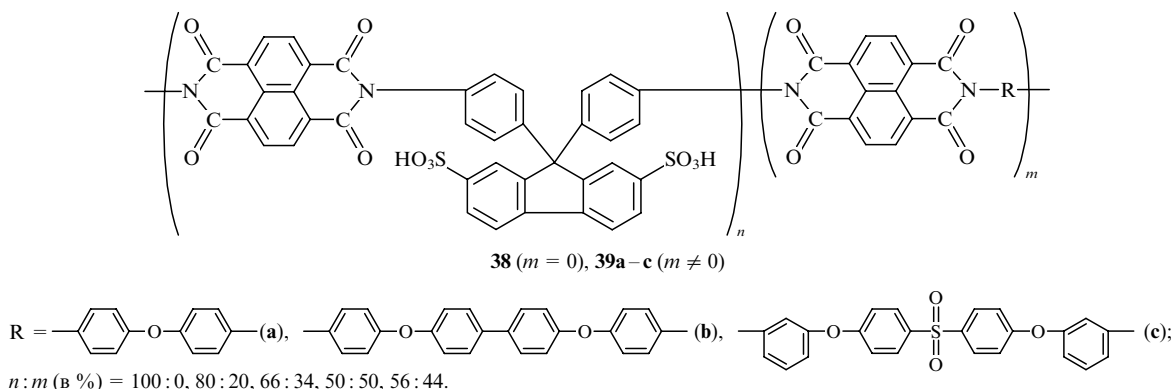
$n : m$	ИЕС, мэкв $\cdot \text{г}^{-1}$	Температура потери 5% массы, °C
30 : 70	0.85	490
40 : 60	1.02	484
50 : 50	1.30	428
70 : 30	1.74	419
80 : 20	1.90	390

«кардовые» группы (например, флуореновую), следует рассматривать как системы, занимающие промежуточное положение между СПНИ, содержащими сульфогруппы в основных цепях макромолекул, и СПНИ, содержащими сульфогруппы в боковых цепях макромолекул.

Сульфированный гомополинафтилимид (**38**) на основе ДАНТКК и 9,9-бис(4-аминофенил)флуорен-2,7-дисульфокислоты (**12**) и сополинафтилимиды (**39a–c**) на основе ДАНТКК, сульфированного диамина **12** и несulfированных ароматических диаминов статистического строения были получены с использованием одностадийного метода полициклоконденсации, а СПНИ **39** блочного строения — с использованием двухстадийного. В одностадийном методе поликонденсацию проводили в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты при температуре 180°C в течение 16–20 ч.

Статистические и блок-сополимеры **39** в виде триэтиламмониевых солей хорошо растворялись в *m*-крезоле и ДМСО (за некоторыми исключениями); при этом статистические СПНИ в большинстве случаев растворялись лучше, чем блочные. Пленки, изготовленные из растворов СПНИ **39** обоих типов, обладали высокими деформационно-прочностными характеристиками. Перевод мембран в протонную форму осуществляли путем обработки их 1 N HCl.

Все полученные СПНИ характеризовались высокими молекулярными массами: так, гомополимер **38** (в протонной форме) обладал средневесовой молекулярной массой 32 000, а статистический СПНИ **39a** — 37 000. Изучение термо-



стойкости гомополиимида **38** с применением ТГА-масс-спектрометрии показало, что он начинает разрушаться при $\sim 270^\circ\text{C}$ с выделением SO и SO_2 .

Результаты измерений ионообменной емкости и протонной проводимости СПНИ **38** и **39a** — с показали (табл. 9), что наибольшими значениями ИЕС и σ обладает гомополимер **38** ($n = 100\%$).⁵⁵ Значения ИЕС и σ статистического сополимера **39a** уменьшаются с увеличением доли остатков несulfированных диаминов в СПНИ. Протонная проводимость всех мембран возрастала с ростом ОВ, что характерно для большинства sulfированных полимеров и «Nafion».

Следует отметить, что в ряде случаев на проводимость полимеров влияет их микроструктура. В частности, полимеры с одинаковыми значениями ИЕС, но разной микроструктурой могут существенно различаться по проводимости. Морфология полимеров в целом также оказывает влияние на их протонную проводимость; так, при одной и той же ОВ блочные сополимеры **39a** и **39c** с $n:m = 64:34$ характеризуются большей проводимостью по сравнению со статистическими сополимерами **39a** и **39c** того же состава.

Сопоставление протонной проводимости мембран на основе СПНИ **38**, **39** и «Nafion-117» показало, что при 50°C во всем рассмотренном интервале ОВ проводимость гомополиимида **38** была сопоставима с проводимостью «Nafion-117», проводимости всех сополимеров **39** были значительно ниже, чем у «Nafion», несмотря на то что они имеют значительно большие значения ИЕС. Вероятно, это связано с тем, что сополиимидам **39** присуща гомогенная структура, тогда как мембранам «Nafion» — доменная с ионными каналами, что способствует увеличению σ .

Изучение температурной зависимости протонной проводимости СПНИ **38** и **39** при 100%-ной относительной влажности показало, что в этих условиях их проводимость сопоставима с проводимостью «Nafion-117».⁵⁵ Вероятно, это связано с тем, что при 100%-ной относительной влажности полиимидные мембраны находятся в полностью гидратированном состоянии, в результате чего транспорт протонов через них облегчается. При этом мембраны на основе блочных сополиимидов демонстрируют одинаковую или чуть большую проводимость по сравнению с мембранами на основе статистических сополиимидов. В этих же условиях роль ионных каналов в увеличении проводимости мембран «Nafion-117» уменьшается.

Таблица 9. Некоторые характеристики мембран на основе СПНИ **38**, **39a** — с.

Тип сополи- мера	Поли- мер	n , %	m , %	ИЕС ^a	σ , ^b $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при ОВ	
					50%	100%
Гомополимер	38	100	0	2.70	0.013	0.21
Статистический	39a	80	20	2.36	0.0065	0.20
		66	34	2.09	0.0038	0.17
		50	50	1.71	0.0035	0.12
	39b	56	44	1.68	—	0.10
	39c	66	34	1.87	—	0.11
Блочный	39a	66	34	2.09	0.0067	0.19
	39c	66	34	1.87	—	0.14

^a Здесь и далее ИЕС в $\text{мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$; ^b проводимость измеряли при 50°C .

Изучение гидролитической стабильности мембран на основе СПНИ **38** и **39** при 50 и 80°C показало, что мембрана на основе гомополиимида является относительно устойчивой только при низкой (50°C) температуре; при 80°C она полностью растворяется в воде, что связано с высокой ионообменной емкостью этой мембраны. Мембраны на основе сополиимидов **39** не растворялись в воде ни при 50°C , ни при 80°C и сохраняли свою форму после выдерживания в воде при 80°C в течение 200 ч. Следует отметить, что статистические сополиимиды являются значительно более водостойкими, чем блок-сополиимиды.

Сравнение гидролитической стабильности мембран на основе СПНИ, полученных с использованием различных sulfированных диаминов, показало, что мембрана на основе СПНИ **39a** с $n:m = 2:1$, несмотря на ее более высокую ионообменную емкость по сравнению с мембраной на основе СПНИ **23b** ($x:y = 2:1$), характеризуется большей влажостойкостью.

Сравнение влажостойкости мембран на основе сополимерных СПНИ, обладающих одинаковой гибкостью и ионообменной емкостью, например мембран на основе статистических сополимеров **39a** ($n:m = 1:1$) и **33d** ($n:m = 1:1$), показало, что сополимер **39a** обладает значительно более высокой влажостойкостью. По мнению авторов работы⁵⁵, тот факт, что в ДАДФДСК и ДАДФОДСК сильные электроноакцепторные сульфогруппы находятся в тех же бензольных кольцах, что и аминогруппы, существенно снижает основность этих диаминов по сравнению с основностью диамина **12**, в котором сульфогруппы находятся далеко от бензольных колец, содержащих аминогруппы.

Из рассмотренных данных следует, что основность диаминов и гибкость макромолекул являются основными факторами, определяющими влажостойкость полученных на их основе СПНИ.

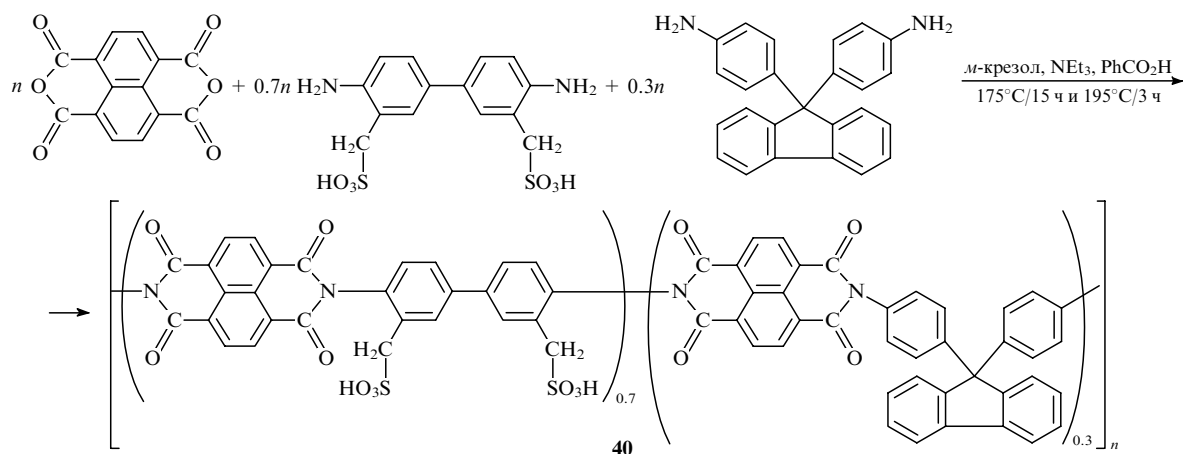
В целом, изучение мембран из СПНИ на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен-2,7-дисульфокислоты (**12**) показало, что они могли бы использоваться в ТЭ, эксплуатирующихся при низких температурах ($< 80^\circ\text{C}$), однако при высоких температурах ($> 100^\circ\text{C}$) их стабильность может оказаться недостаточной.

2. Полинафтилимиды, содержащие сульфогруппы в боковых цепях макромолекул

В основе концепции «выноса» сульфогрупп в боковые цепи макромолекул лежит не только стремление использовать более основные диамины, но и желание нарушить гомогенную структуру СПНИ с целью придания им микрофазно-разделенной (доменной) структуры, в которой возможно образование ионных каналов.^{104, 110, 111}

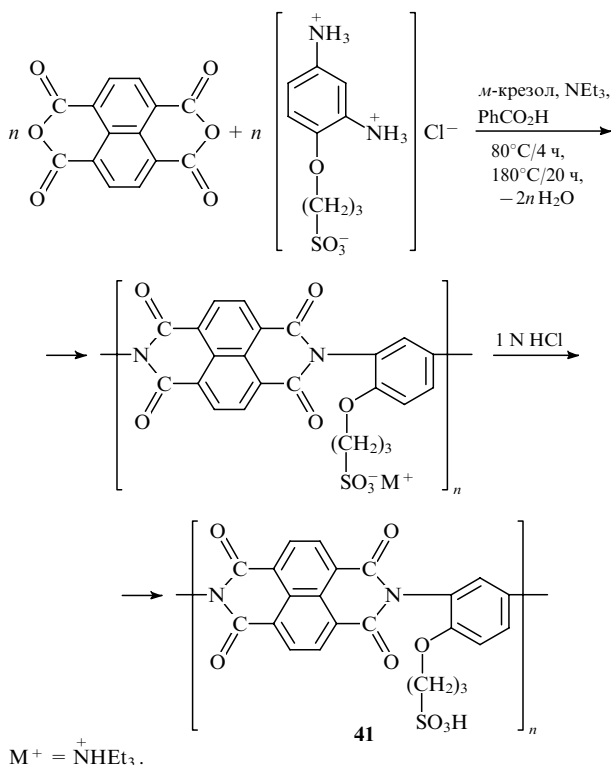
Сульфированные полинафтилимиды **40**, полученные в результате поликонденсации ДАНТКК с 3,3'-бис(сульфометил)бензидином и 9,9-бис(4-аминофенил)флуореном в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты, обладали, согласно данным ГПХ, высокими молекулярно-массовыми характеристиками ($M_n = 1.14 \cdot 10^5$, $M_w = 1.75 \cdot 10^5$) (схема 9).⁵⁹

Сополимер **40** полностью растворялся в *m*-крезоле. Из раствора этого сополимера в *m*-крезоле методом полива были изготовлены прочные мембраны. Мембрана на основе СПНИ **40** характеризовалась ионообменной емкостью, равной $2.31 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$, и высокой протонной проводимостью ($0.39 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 100°C), сопоставимой с проводимостью «Nafion-112».



Недостатком рассматриваемых мембран является низкая устойчивость к окислению и гидролизу, что приводит к существенному уменьшению молекулярной массы полимера и ухудшению деформационно-прочностных свойств мембраны.

Синтез СПНИ, содержащих сульфоалкоксигруппы в боковых цепях макромолекулы, описан в работах^{58, 59, 61, 112}. Простейший СПНИ **41** получали действием солянокислой соли 3-(2,4-диаминофенокси)пропансульфонокислоты (**14**) на ДАНТКК.⁵⁸



Полимер **41** хорошо растворялся в *m*-крезоле, ДМСО и ДМФА как в виде триэтиламиниевой соли, так и в протонной форме. Средневесовая молекулярная масса СПНИ **41** составляла $5.5 \cdot 10^4$, а отношение M_w/M_n составляло 3.1. Термостойкость СПНИ **41** была оценена методом ДТГА, совмещенного с масс-спектрометрией. Как и у рассмотренных выше СПНИ, потеря массы у СПНИ **41** в области 100°C связана с удалением воды, а потеря массы в области ~240°C — с деструкцией алифатических боковых групп

—OCH₂CH₂CH₂— и сульфогрупп с выделением пропена, пропадиена и SO₂. Отметим, что в случае СПНИ **41** температура деструкции сульфогрупп была несколько ниже, чем в случае СПНИ без боковых алкильных заместителей.^{37, 49, 55} Наиболее интенсивное выделение SO₂ наблюдалось при ~290°C. Деструкция основных цепей макромолекул СПНИ **41** происходила при 450–700°C.

Изучение сравнительной гидролитической стабильности мембран на основе СПНИ показало, что мембраны на основе СПНИ **41** стабильнее мембран на основе СПНИ **33** и **39**, что по мнению авторов работы⁵⁸, обусловлено высокой основностью СПНИ **41** вследствие электронодонорного эффекта алкоксильных групп.

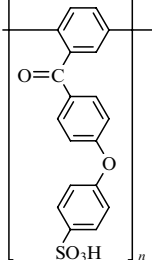
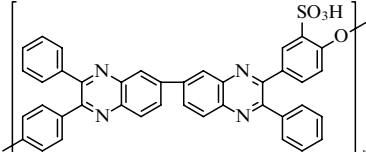
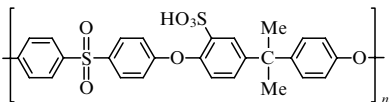
Представляет интерес сравнение величин ионообменной емкости, влагопоглощения и протонной проводимости различных сульфированных полиариленов (табл. 10).^{58, 87, 112–117} Несмотря на трудность сопоставления результатов разных авторов, полученных в различных условиях, из данных табл. 10 следует, что протонная проводимость СПНИ **41** была сопоставима с проводимостью лучших из известных сульфированных полимеров.

Изучение зависимости протонной проводимости СПНИ **41** от ОВ при 50°C показало, что с ростом ОВ значения σ заметно возрастали. В целом, во всем рассматриваемом диапазоне относительной влажности проводимость

Таблица 10. Некоторые характеристики сульфированных полимеров.

Полимер	IEC	ОВ, %	σ^a	Ссылки
(41)	1.98	90	0.035	58
	1.57	100	0.017	112

Таблица 10 (окончание).

Полимер	IEC	ОВ, %	σ^a	Ссыл- ки
	1.85	100	0.01	87
	3.51	—	0.0098	113
	1.25	—	0.0043	114
PBI-BS ^b	—	90	0.17	115

^a В $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; ^b PBI-BS — полибензимидазол с сульфобутильными заместителями.

СПНИ **41** была сопоставима или чуть меньше проводимости сополинафтилимиды **33a** ($n = 75\%$, $m = 25\%$).¹¹² (Бóльшие значения σ СПНИ **33a** обусловлены более высокими значениями ИЕС и влагопоглощения.)

Сравнение протонной проводимости мембран на основе СПНИ **41** с проводимостью «Nafion-117» показало, что при

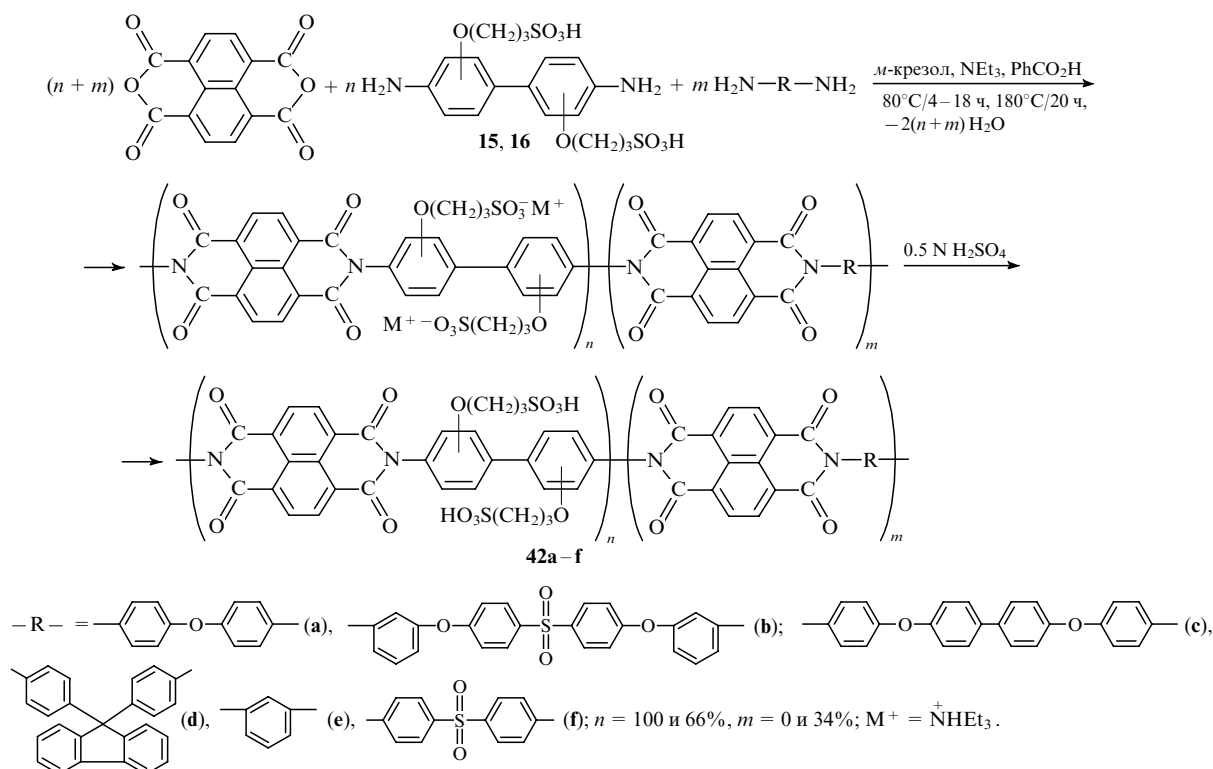
ОВ < 100% проводимость СПНИ **41** несколько ниже, однако в полностью гидратированной форме (в воде) проводимость мембран на основе СПНИ **41** сопоставима с проводимостью мембран «Nafion-117» или даже превосходит ее. Кроме того, мембраны на основе СПНИ **41** характеризуются меньшей проницаемостью по метанолу, чем мембраны «Nafion-117», что позволяет говорить о перспективности применения СПНИ **41** в ТЭ.¹¹⁶

Изучение температурной зависимости протонной проводимости СПНИ **41** показало, что с ростом температуры проводимость возрастала до $0.35 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

В работах ^{61, 109} описан синтез более сложных СПНИ с сульфопропоксигруппами в боковых цепях. Сульфированные гомополинафтилимиды **42** ($n = 100\%$) получали взаимодействием ДАНТКК с сульфированными бензидинами **15** и **16**. С целью улучшения стабильности мембран был осуществлен синтез ряда сополинафтилимидов **42** статистического и блочного строения на основе ДАНТКК, изомерных бис-(сульфопропокси)бензидинов **15** или **16** и несulfированных диаминов.¹¹⁷ Сополлинафтилимиды статистического строения были получены традиционным методом высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина и бензойной кислоты (схема 10). Синтез блок-сополимерных СПНИ был осуществлен с использованием двухстадийного метода: на первой стадии получали сульфированные олигомеры с концевыми ангидридными группами, на второй стадии эти олигомеры вводили в реакцию с несulfированными ароматическими диаминами.

Все полученные полимеры растворялись при комнатной температуре в *m*-крезоле, а при повышенной температуре в ДМСО; некоторые сополимеры полностью или частично растворялись в *N*-МП и ДМФА. Сополиимиды растворялись лучше, чем гомополиимид, а полимеры на основе диамина **16** растворялись несколько лучше соответствующих полимеров на основе диамина **15**.

Схема 10



Деструкция сульфированных алифатических боковых групп в СПНИ **42** начиналась при 247–255°C, о чем свидетельствовало выделение пропена, пропиена, SO₂ и H₂O; деструкция основных цепей макромолекул наблюдалась при 490–540°C.

Динамический модуль упругости мембран на основе СПНИ **42** уменьшался с ростом ОВ, причем сополиафталимиды обладали меньшими динамическими модулями упругости, чем гомополиафталимиды.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, мембраны на основе гомо- и сополиафталимидов **42** построены из гидрофильных и гидрофобных доменов размером 5 нм, т.е. для них характерно микрофазовое разделение.

В гомополиимидах ионные домены соединяются, образуя ионные каналы. Такие ионные каналы способствуют сохранению молекул воды и облегчают транспорт протонов. В мембранах на основе сополиимида **42** образование подобных каналов выражено значительно слабее. В результате плохо сформированной структуры ионных каналов, более низкой ионообменной емкости и меньшего влагопоглощения протонная проводимость сополиимидных мембран намного ниже проводимости гомополиимидных мембран (особенно при низкой ОВ).

Величины ионообменной емкости, влагопоглощения и протонной проводимости мембран на основе СПНИ **42** приведены в табл. 11, из которой видно, что проводимость мембран существенно увеличивается с ростом ОВ. При высоких значениях ОВ (> 90%) протонные проводимости сополиимидных и гомополиимидных мембран сопоставимы.

Интересно, что влагопоглощение и протонная проводимость сополимеров **42** одинакового химического состава, но полученных в разных опытах (см. табл. 11), различались, что, вероятно, объясняется различиями в их морфологии. Протонная проводимость отдельных мембран на основе сополиимида **42** не изменялась при их старении в воде (100°C) в течение 300 ч.

Поскольку, согласно данным Каваками с соавт.,¹¹⁸ СПНИ блочного строения обладают значительно более высокой протонной проводимостью, чем статистические полимеры аналогичного состава, авторами работы¹¹⁹ была

Таблица 11. Некоторые характеристики мембран на основе гомо- ($n:m = 1:0$) сополиафталимидов **42** ($n:m = 2:1$).

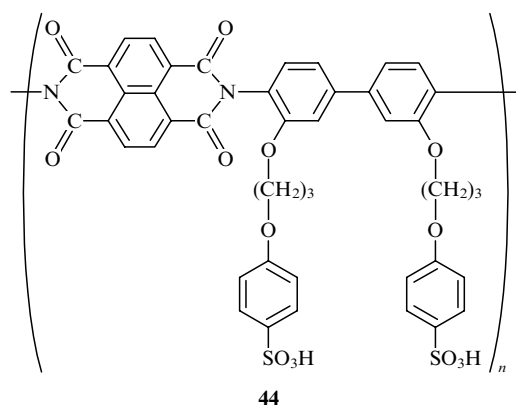
Сульфированный диамин	Несульфированный диамин (обозначения R см. в тексте)	ИЕС	Влагопоглощение, %	σ , См·см ⁻¹ при ОВ		
				100%	90%	70%
16	—	2.89	250	0.23	0.110	0.0300
	a	2.23	73	0.15	0.041	0.0037
	a (см. ^a)	2.23	94	0.16	0.060	0.0056
	b	1.95	49	0.09	0.066	0.0076
	c (опыт 1)	2.02	62	0.11	0.031	0.0012
	c (опыт 2)	2.02	64	0.12	0.038	0.0068
	c (см. ^a)	2.02	78	0.13	0.050	0.0071
	d	2.04	58	0.11	0.040	0.0065
15	f	2.17	68	0.15	0.042	0.0062
	—	2.89	220	0.22	0.110	0.0350
	a (опыт 1)	2.02	44	0.06	0.018	0.0012
	a (опыт 2)	2.02	61	0.11	0.032	0.0038
	a (опыт 3)	2.02	76	0.14	0.078	0.0096
	b	1.95	39	0.05	0.018	0.0035
	e	2.32	55	0.15	0.045	0.0060

^a Соплимер блочного строения.

предпринята попытка синтезировать блок-сополиимиды с использованием 3,3'-бис(сульфопропокси)бензидина (**16**), 1,10-декамтилендиамина и ДАНТКК. С этой целью они получили блоки с концевыми ангидридными (блоки **A**) и аминными (блоки **B**) группами (схема 11), последующее взаимодействие которых друг с другом привело к блок-сополимеру **43**. Блок-сополимеры **43** с различной длиной блоков (n и m) хорошо растворялись в ДМСО.

Из растворов блок-сополимеров **43** в ДМСО методом полива были получены прочные мембраны. В ряду синтезированных блок-сополимеров наибольший интерес представляет «длинноблочная» система с $n = m = 150$ звеньев. Микроструктура такого блок-сополимера представляет соединенные между собой домены размером в несколько сотен нанометров. Такое строение мембран на основе СПНИ **43** облегчает транспорт протонов через них. Протонная проводимость СПНИ **43** составляет $2 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ при 48%-ной ОВ, что сопоставимо с проводимостью мембран «Nafion».

В работе⁶³ описан синтез СПНИ **44**, содержащего сульфеноксипропоксильные группы. Высокомолекулярный СПНИ **44** (в виде соли) после выделения из реакционного раствора не растворялся ни в одном из опробованных растворителей, поэтому отливку мембран осуществляли прямо из реакционных растворов. Мембраны переводили в протонную форму вымачиванием в этаноле, содержащем 1N HNO₃, в течение 12 ч.



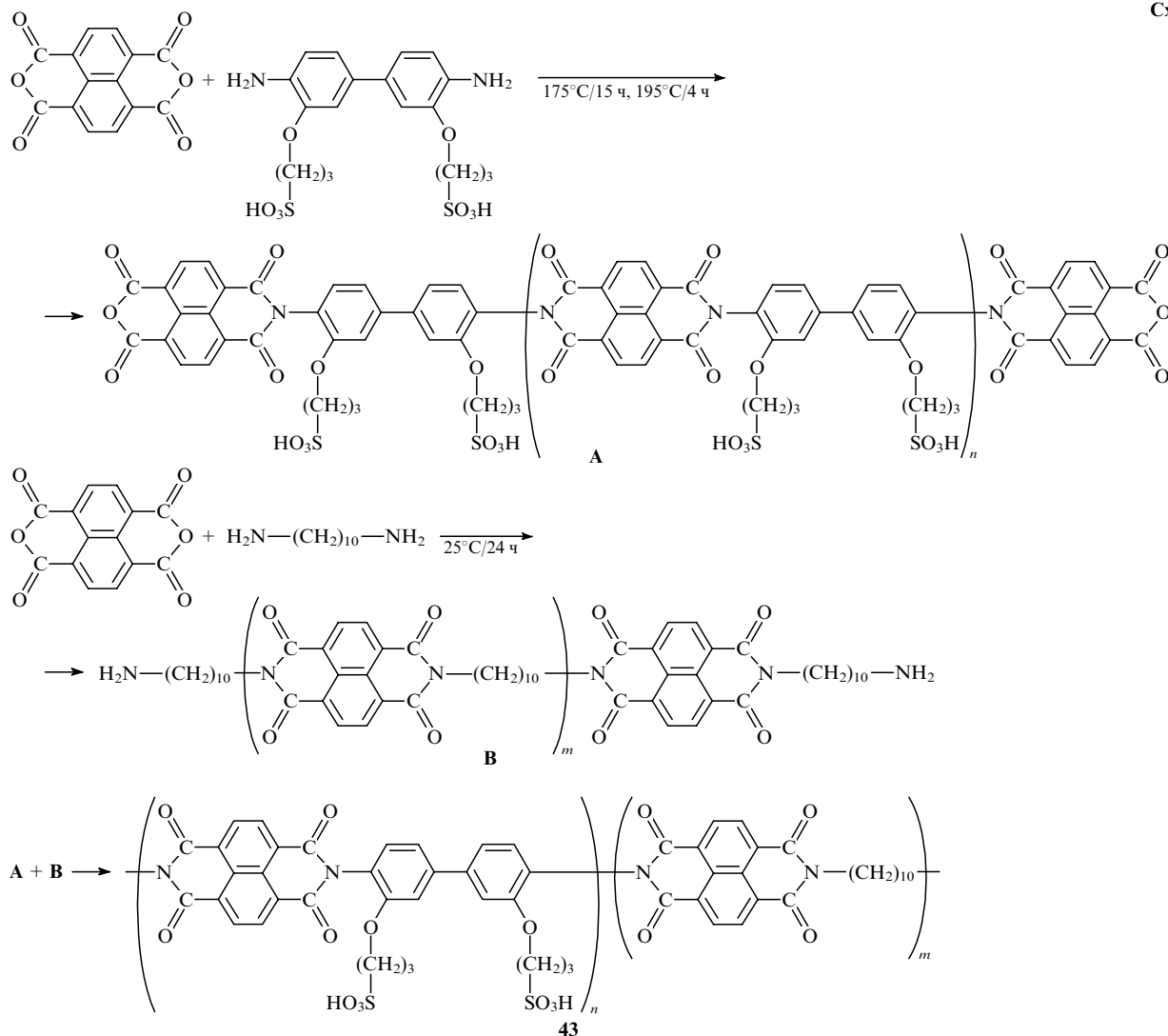
Исследование термостойкости СПНИ **44** методами ТГА/ДТА – масс-спектрометрии в температурном интервале 25–400°C показало, что полимер теряет массу в двух областях: до 130°C (выделяется вода) и выше 200°C (выделяется SO₂). Эти данные близки к полученным при исследовании других СПНИ, содержащих алифатические заместители с терминальными сульфогруппами,^{59, 120–122} т.е. наличие бензольных колец в боковых сульфалкоксильных заместителях практически не сказывается на термостойкости полимеров.

Изучение окислительной (реактив Фентона, 80°C/1 ч) и гидролитической (140°C/24 ч) стойкости мембраны на основе СПНИ **44** показало, что в этих условиях полимер теряет 16% и 19% массы соответственно. Эти результаты сравнимы с результатами, полученными для других СПНИ, содержащих сульфалкоксильные боковые группы.^{120–122} Несмотря на значительные потери массы, мембраны сохраняли эластичность при растяжении, но проявляли хрупкость при сгибании.

Согласно данным работы¹²³, СПНИ с сульфогруппами в боковых цепях могут разрушаться по одному из следующих путей:

— разрушение имидных циклов в основных цепях макромолекул;

Схема 11



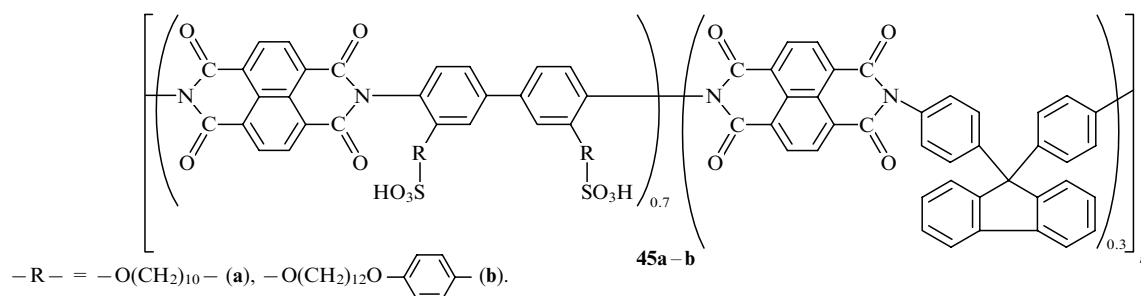
— разрушение алкил(арил)эфирной связи в заместителях.

В условиях работы ТЭ более правдоподобной представляется деструкция по основным цепям макромолекул, вызывающая хрупкость мембран.¹²⁴

Протонная проводимость СПНИ **44** изучена в сравнении с проводимостью «Nafion-112» и сополимерного СПНИ **42d** ($n:m = 3:1$) с $\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3$ -группами в 3,3'-положениях (последний имел ту же ионообменную емкость, что и рассматриваемый СПНИ **44**). При низких температурах (40°C) и 100%-ной ОВ протонная проводимость мембран на основе СПНИ **44** и СПНИ **42d** (0.76:0.24) составляла $0.2\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, что в два раза превосходило значение σ «Nafion-112». С ростом температуры проводимость СПНИ **44** заметно возрастала и при 120°C достигала $1.0\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, тогда как проводимость «Nafion-112» и СПНИ **42d** увеличивалась не

столь заметно. Однако с уменьшением относительной влажности протонная проводимость мембран из СПНИ резко падала. Изучение микроструктуры полимера **44** методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что гидрофильные кластеры в рассматриваемом СПНИ по размеру сопоставимы с кластерами в «Nafion-112», но фазовое разделение выражено значительно слабее.

Синтез СПНИ **45a,b** с сульфогруппами, прикрепленными к длинным алкоксильным заместителям, описан в работе⁵⁹. Сополимер **45b** после выделения из реакционного раствора не растворялся ни в одном из опробованных растворителей, поэтому мембраны на его основе были отлиты прямо из реакционных растворов. Сополимер **45a**, полученный в традиционных условиях синтеза СПНИ (*m*-крезол — NEt_3 — PhCO_2H , нагревание при 80°C в течение нескольких часов), представлял собой гелеобразную массу. При из-



менении условий полициклоконденсации (40°C/20 дн. и 60°C/10 дн.) удалось получить растворы сополиимидов, из которых были изготовлены (методом полива) соответствующие мембраны. Однако эти мембраны оказались очень хрупкими, поэтому в дальнейшем мембраны готовили импрегнированием растворов СПНИ **45a,b** в пористые полиимидные субстраты.

Термогравиметрический и масс-спектрометрический анализы СПНИ **45** в температурной области 25–400°C показали наличие двухстадийной потери массы: при 25–200°C выделялась вода, а выше 200°C начиналась деструкция иономерных групп. В результате деструкции образовывались фрагменты с массами 64, относящиеся к группам SO_2 .

Введение длинных боковых цепей в СПНИ не привело к снижению температур стеклования полимеров до величин меньших, чем температуры деструкции. Это указывает на то, что термические характеристики СПНИ больше зависят от характера кислотной группы, чем от длины боковой цепи.

При изучении стабильности мембран к окислению (реактив Фентона, 80°C) было найдено, что СПНИ с длинными сульфалкоксильными боковыми заместителями значительно стабильнее, чем СПНИ, содержащие сульфогруппы непосредственно в основных цепях макромолекул, или СПНИ, содержащие короткие сульфалкоксильные заместители. Аналогичный вывод был сделан и при изучении термогидролитической стабильности СПНИ (вода, 140°C).

Полимер **45b** характеризовался самыми высокими окислительной и гидролитической стабильностями в ряду всех рассмотренных выше СПНИ. Это связано с тем, что основные цепи этого сополимера удалены от гидрофильных кислотных групп и поэтому менее подвержены действию влаги. Этому же способствует и невысокая ионообменная емкость ($\text{IEC} = 1.45 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$) СПНИ **45b**.

Невысокая ионообменная емкость СПНИ **45b** определяет его сравнительно невысокую протонную проводимость при низких температурах ($\sigma = \sim 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), но при 120°C значение σ достигает $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (однако мембраны, полученные импрегнированием раствора СПНИ **45b** в пористые

полиимиды, характеризовались гораздо меньшими значениями σ ($10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$)).

Изучение зависимости влагопоглощения и протонной проводимости мембран на основе СПНИ **45b** от ОВ при 80°C показало, что увеличение последней от 40 до 80% приводит к увеличению σ на 2 порядка.

Чаше всего зависимость протонной проводимости от ОВ наблюдается для углеводородных иономерных мембран, для которых менее выражены гидрофобные и гидрофильные фазы, а соответственно, и протонные каналы (этим они отличаются от перфторсульфокислотных полимеров).¹⁰

Сопоставление величин σ мембран на основе СПНИ с сульфогруппами в боковых цепях показало, что наилучшими значениями σ обладают СПНИ с длиной боковой цепи в 3 или 4 группы CH_2 .⁶³

С целью улучшения механических характеристик и стабильности мембран на основе СПНИ Окамото и соавт.^{123, 125, 126} синтезировали полимеры **46** с разветвленно-«сшитой» структурой. В качестве исходных соединений ими были взяты ДАНТКК, сульфированный диамин — 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенил-3,3'-дисульфокислота, 2,2'-бис(3-сульфопропокси)бензидин или 3,3'-бис(4-сульфопропокси)бензидин]⁸ — и 1,3,5-трис(4-аминофенокси)бензол в количестве 5 мол.%. Соотношения [ДАНТКК]:[амин] составляли 6:5, 5:4 и 4:3 соответственно. Поликонденсацию проводили в две стадии: сначала из ДАНТКК и аминов получали олигомерные СПНИ, содержащие концевые ангидридные группы, затем эти олигомеры обрабатывали 1,3,5-трис(4-аминофенокси)бензолом (схема 12).

Полученные в результате этой процедуры разветвленные полимеры **46** использовались для изготовления (методом полива) мембран. Мембраны подвергали термообработке в

§ В ряде случаев в реакционную смесь вводились также несulfированные диамины, такие как 4,4'-бис(4-аминофенокси)-бифенил, 4,4'-бис(4-аминофенокси)дифенилсульфон или 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-аминофенил)пропан.

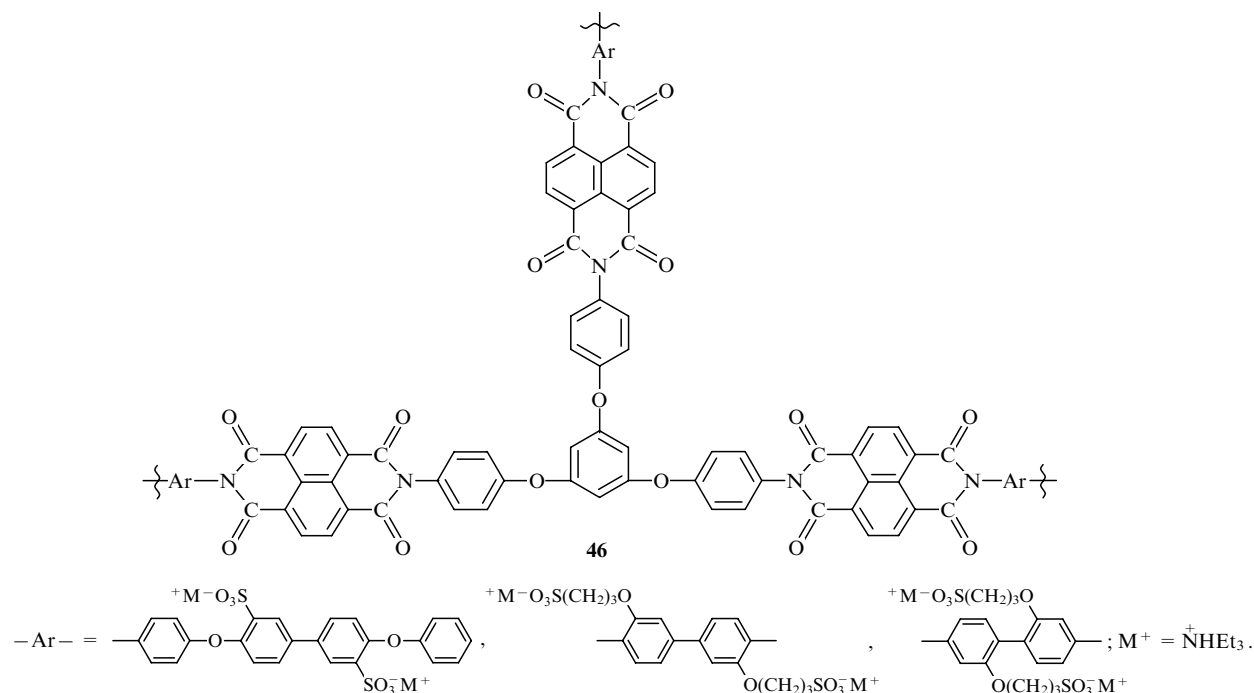
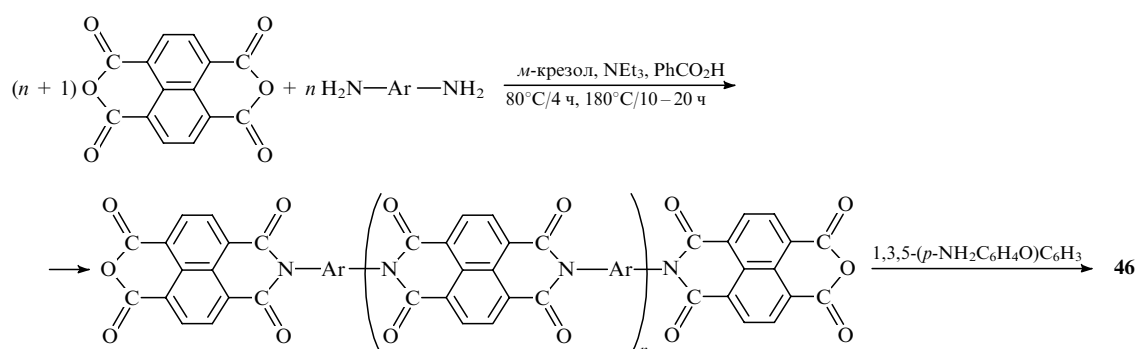


Схема 12



вакууме при постепенном подъеме температуры до 200°C с целью завершения имидизации. Последующее превращение солевых форм сульфогрупп в полимере **46** в протонные осуществлялось вымачиванием мембран в метаноле, содержащем 0.5 N H₂SO₄, при 30°C в течение 24 ч.

Мембраны на основе СПНИ **46** отличались высокими механическими характеристиками как до, так и после старения в воде при 130°C в течение 96–196 ч. Они одновременно характеризовались и высокой жесткостью, и эластичностью. Протонная проводимость мембран на основе СПНИ **46** при 120°C была достаточно высокой ($\sigma = 0.2–0.3$ См·см^{–1} при 50%-ной ОВ). В реальных условиях эксплуатации ТЭ мембраны на основе СПНИ **46** были сопоставимы с мембранами «Nafion-112».

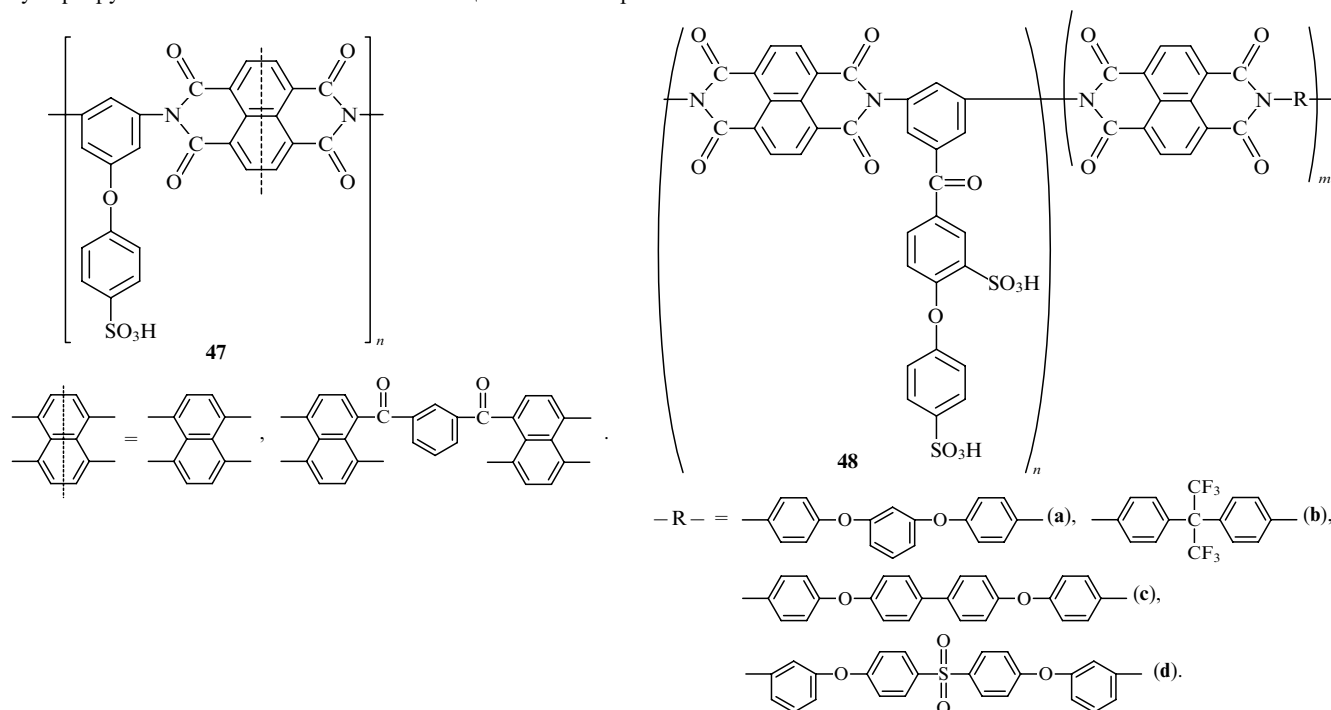
Суммируя приведенные выше данные о СПНИ, содержащих сульфогруппы в алкоксильных боковых цепях, следует отметить, что недостатками этих систем являются низкие значения σ при низкой ОВ и низкая гидролитическая стабильность при повышенных температурах (вследствие распада алкоксильных боковых групп).¹²³ Поэтому наряду с СПНИ, содержащими сульфогруппы в боковых алифатических цепях, внимание исследователей привлекли СПНИ, содержащие сульфогруппы в боковых ароматических заместителях.^{64, 65, 69, 70} В таких СПНИ ароматические заместители с сульфогруппами связываются с основной цепью либо через

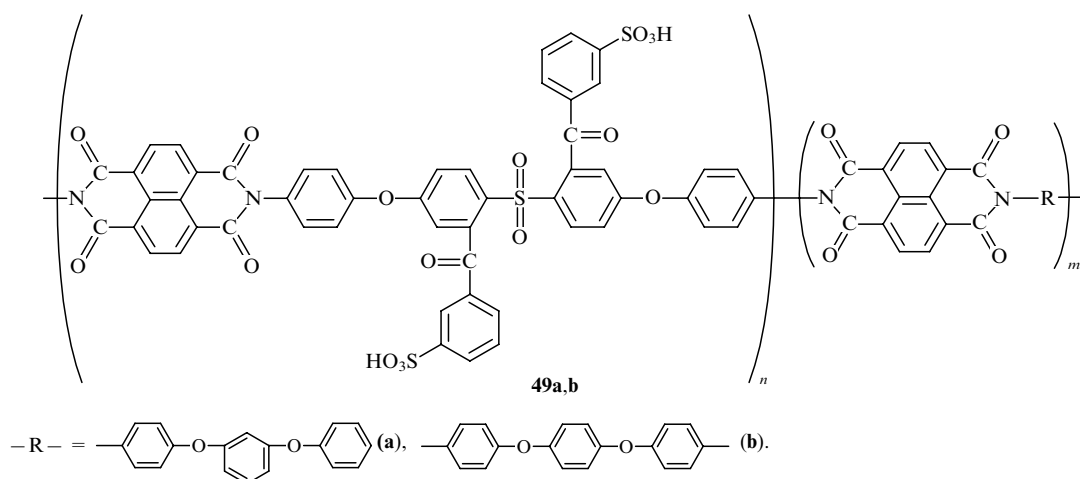
эфирный атом кислорода (соединения **47**), либо через карбонильную группу (соединения **48** и **49**).

Полимеры **47** имеют высокую молекулярную массу^{69, 70} и растворяются в органических растворителях. К сожалению, информация об их электрохимических характеристиках отсутствует. Особое внимание исследователей привлекли СПНИ **48** и **49**, которые отличались высокой термостойкостью (температура начала деструкции 300–350°C) благодаря низкой электронной плотности на сульфогруппах, что вызвано влиянием электроноакцепторной карбонильной группы.

Были получены как статистические, так и блочные СПНИ **48** и **49**.^{64, 65} Синтез статистических сополимеров осуществляли с помощью одностадийного процесса, а блочных сополимеров — с применением двухстадийного процесса, включающего образование на первой стадии олигомеров с концевыми ангидридными группами, а на второй — обработку этих олигомеров ДАНТКК и несulfированными диаминами.

Статистические сополимеры **48** в виде солей с триэтиламино хорошо растворялись в *m*-крезоле, но плохо растворялись в ДМСО, *N*-МП, ДМАА и ДМФА, тогда как блочные сополимеры **48** хорошо растворялись во всех перечисленных растворителях.





Сополимеры **49** в форме триэтиламониевых солей хорошо растворялись в ДМСО, *N*-МП и ДМАА, однако в протонной форме эти полимеры растворялись значительно хуже (причем с увеличением доли сульфированных диаминов растворимость уменьшалась). Приведенные вязкости растворов ($\eta_{\text{прив}}$) полимеров **49** в *m*-крезоле составляли 0.43–1.80 дл·г^{–1} (табл. 12), что позволило получить на их основе мембраны с высокими прочностными характеристиками.

Таблица 12. Некоторые характеристики СПНИ **49**.

СПНИ	<i>n</i> : <i>m</i>	$\eta_{\text{прив}}$ (см. ³)	IEC	σ , мСм·см ^{–1} при 60°C и ОВ	
				70%	100%
Гомополимер	1 : 0	0.43	1.94	20.0	135.0
Сополимер 49a					
статистический	3 : 1	0.60	1.66	7.7	7.8
	2 : 1	0.80	1.54	11.0	81.0
блочный	2 : 1	1.80	1.54	—	—
	3 : 2	0.94	1.45	5.8	69.0
Сополимер 49b					
блочный	3 : 1	1.04	1.66	—	—

^a В дл·г^{–1} (в *m*-крезоле).

Значения σ гомо- и сополифталимидов **49** в области низких ОВ были ниже, чем у «Nafion-112». Тогда как в воде эти величины оказались сопоставимыми. В частности, для гомополимера **49** (*n* = 100%), характеризующегося ионообменной емкостью 1.94 мэкв·г^{–1}, значение σ при 60°C и 70%-ной ОВ составляло 20 мСм·см^{–1}, а при 60°C и 100%-ной ОВ — 135 мСм·см^{–1}. Протонная проводимость сополимеров была ниже проводимости гомополимера (см. табл. 12).

Мембраны на основе сополимеров **48** отливали из растворов этих сополимеров в *m*-крезоле. Для перевода мембран в протонную форму их обрабатывали 1 N H₂SO₄ при 30°C в течение 48–72 ч.

Изучение термостойкости СПНИ **48** (метод ДТГА в гелии) показало, что, по аналогии с другими СПНИ, для них характерна трехступенчатая потеря массы: в области 50–150°C выделялась абсорбированная вода, в области 250–350°C происходила деструкция сульфогрупп, а в области ~500°C наблюдалась деструкция основных цепей

макромолекул. Некоторые характеристики мембран на основе СПНИ **48** приведены в табл. 13.

Изучение протонной проводимости мембран на основе СПНИ **48** показало, что при 100%-ной ОВ их значения σ близки или даже выше значений σ для «Nafion-112», хотя ионообменная емкость этих СПНИ значительно выше, чем «Nafion-112». Наблюдаемое противоречие может быть связано со специфической морфологией «Nafion-112». Для структуры мембран «Nafion» характерны микрофазовое разделение и наличие протонпроводящих каналов.

Мембраны на основе СПНИ **48** и **49** обладают более высокой протонной проводимостью в области низких значений ОВ, чем мембраны на основе СПНИ **41–45**, что может быть связано с большим содержанием сульфогрупп в СПНИ **48, 49**. Кроме того для них характерна высокая гидролитическая устойчивость при повышенных температурах, что в сочетании с другими характеристиками свидетельствует о возможности их применения в ТЭ.

Таблица 13. Некоторые характеристики СПНИ **48**.

СПНИ	$n : m$	$\eta_{\text{прив}}$ (см. ^а)	$T_{\text{дестр}}$	IEC	σ , мСм·см ^{−1} при ОВ	
					70%	100%
48a						
блочный	1 : 1	—	310	1.64 (расч.)	17	87
	3 : 2	0.75	302	1.91 (расч.) 1.72 (титр.)	23	151
статистический	1 : 1	—	310	1.64 (расч.) 1.34 (титр.)	13	96
	5 : 4	0.92	—	1.79 (расч.) 1.47 (титр.)	14	113
48b						
блочный	2 : 1	—	—	1.99	27	109
статистический	1 : 1	0.36	—	2.24	35	159
48d (блочный)	1 : 1	0.62	—	2.08	39	163

^a В дл·г^{–1} (в ДМСО).

IV. Заключение

За последние 10–15 лет достигнут существенный прогресс в создании поли- и сополинафтилимидов, содержащих сульфогруппы как в основных цепях макромолекул, так и в боковых заместителях. Отработан общий метод синтеза таких полимеров — высокотемпературная полициклоконденсация в фенольных растворителях с применением триэтиламина и катализаторов. Предложена схема отлива мембран из СПНИ, позволяющая решить проблему плохой растворимости сульфированных полинафтилимидов. Согласно этой схеме, полимеры получают в виде органорастворимых триэтиламмониевых солей, которые перерабатываются в мембраны и далее подвергаются восстановлению под действием разбавленных минеральных кислот.

Детально рассмотрена взаимосвязь между строением синтезированных СПНИ и их фундаментальными характеристиками — термостойкостью, гидролитической стабильностью, ионообменной емкостью и протонной проводимостью. Показана важная роль морфологии полимеров и мембран на их основе (в частности, наличие в них каналов) в процессе переноса протонов. Основной проблемой в использовании рассматриваемых материалов в ТЭ является достижение баланса между величинами ИЕС, σ и механической стабильностью мембран.

В заключение следует отметить, что исследования в области синтеза как новых сульфированных поли- и сополинафтилимидов, так и их предшественников — сульфированных ароматических диаминов, — продолжают бурно развиваться, о чем свидетельствует появление за последний год большого числа работ по этой теме (см. работы^{127–139}).

Литература

- J.C.Lasseques. In *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels*. (Ed. P.Colombon). Cambridge University Press, Cambridge, 1992. P. 311
- S.Watkins. In *Fuel Cell Systems*. (Eds L.G.Blumen, M.N.Mugerwa). Plenum Press, New York, 1993. P. 493
- K.D.Kreuer. *Chem. Mater.*, **8**, 610 (1996)
- O.Savado. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **1**, 66 (1998)
- M.Rikukawa, K.Sanui. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
- P.Costamagna, S.Srinivasan. *J. Power Sources*, **102**, 242 (2001)
- P.Costamagna, S.Srinivasan. *J. Power Sources*, **102**, 253 (2001)
- B.C.H.Steele, A.Heinzel. *Nature (London)*, **414**, 345 (2001)
- J.A.Kerres. *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001)
- K.D.Kreuer. *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001)
- H.Jannasch. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 96 (2003)
- V.Mehta, J.S.Cooper. *J. Power Sources*, **114**, 32 (2003)
- M.A.Hickner, H.Ghassemi, Y.S.Kim, B.R.Einsla, J.E.McGrath. *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004)
- Y.Yang, S.Holdcroft. *Fuel Cells*, **5**, 171 (2005)
- А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, К.Мюллен. *Успехи химии*, **71**, 862 (2002)
- A.L.Rusanov, D.Yu.Likhachev, P.V.Kostoglodov, K.Mullen, M.Klapper. *Adv. Polym. Sci.*, **179**, 83 (2005)
- Ю.А.Добровольский, Е.В.Волков, А.В.Писарева, Ю.А.Федотов, Д.Ю.Лихачев, А.Л.Русанов. *Рос. хим. журн.*, **50**, 95 (2006)
- Ю.А.Добровольский, П.Джаннаш, Б.Лафитт, Н.М.Беломоина, А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев. *Электрохимия*, **43**, 515 (2007)
- А.Л.Русанов, Е.А.Солодова, Е.Г.Булычева, М.Абади, В.Ю.Войтекунас. *Успехи химии*, **76**, 1145 (2007)
- A.L.Rusanov, P.V.Kostoglodov, M.J.M.Abadie, V.Yu.Voytekunas, D.Yu.Likhachev. *Adv. Polym. Sci.*, **216**, 125 (2008)
- Ю.Э.Кириш, С.А.Смирнов, Ю.М.Попков, С.Ф.Тимашов. *Успехи химии*, **59**, 970 (1990)
- K.A.Mauritz, R.B.Moore. *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004)
- Q.Li, R.He, J.O.Jensen, H.Bjerrum. *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003)
- А.Л.Русанов, Д.С.Тугуши, В.В.Коршак. *Успехи химии полигетероариленов*. Изд-во ТГУ, Тбилиси, 1988
- Н.А.Адрова, М.И.Бессонов, Л.А.Лайус, А.П.Рудаков. *Полиимиды — новый класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1968
- М.И.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев, Л.А.Лайус. *Полиимиды — класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1983
- C.E.Sroog. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976)
- C.E.Sroog. *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991)
- В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. В кн. *Новое в области термостойких полиимидов*. Дониш, Душанбе, 1986. С. 103
- B.Sillion. In *Comprehensive Polymer Science. Vol. 5*. (Eds G.Allen, J.C.Bevington). Pergamon Press, Oxford, 1989. P. 499
- T.Takekoshi. *Adv. Polym. Sci.*, **94**, 3 (1990)
- З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **65**, 648 (1996)
- Polyimides: Fundamentals and Applications*. (Eds M.K.Ghosh, K.L.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1996
- Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 1*. (Ed. K.L.Mittal). VSP, Utrecht, 2001
- Пат. 9605707 Франция (1996)
- S.Faure, R.Mercier, M.Pineri, B.Sillion. In *Polyimides and High Performance Polymers. Materials of the 4th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*. (Eds M.J.M.Abadie, B.Sillion). Montpellier, France, 1996. P. 414
- S.Faure, N.Cornet, G.Gebel, R.Mercier, M.Pineri, B.Sillion. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems*. (Eds O.Savado, P.R.Roberge). Montreal, Canada, 1997. P. 818
- N.Gunduz, J.E.McGrath. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 182 (2000)
- Y.Woo, S.Y.Oh, Y.S.Kang, B.Jung. *J. Membr. Sci.*, **220**, 31 (2003)
- A.Araujo, Д.Ю.Лихачев, А.Л.Русанов, Н.М.Беломоина, П.В.Костоглодов. *Высокомолекулярные соединения*, **50**, 1493 (2008)
- А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **61**, 815 (1992)
- A.L.Rusanov. *Adv. Polym. Sci.*, **111**, 115 (1994)
- A.L.Rusanov, L.B.Elshina, E.G.Bulycheva, K.Mueller. In *Polymer Yearbook 18*. (Eds R.A.Pethrick, G.E.Zaikov). Rapra Nechnology Ltd., Shawbury; Shrewsbury; Shropshire, 2003. P. 7
- О.В.Окатова, Н.Н.Ульянова, Е.Г.Булычева, Л.Б.Елшина, А.Л.Русанов, П.Н.Лавренко. *Высокомолекулярные соединения*, **49**, 1065 (2007)
- Y.Yin, O.Yamada, K.Tanaka, K.Okamoto. *Polym. J.*, **38**, 197 (2006)
- N.Hu, R.Chen, A.Hsu. *Polym. Int.*, **55**, 872 (2006)
- И.И.Пономарев, О.Г.Никольский, Ю.А.Волкова, А.В.Захаров. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 1429 (1994)
- Л.Н.Николенко. В кн. *Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям*. Высшая школа, Москва, 1965. С. 342
- J.Fang, X.Guo, S.Harada, T.Watari, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002)

50. J.Fang, X.Guo, T.Watari, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. In *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Application. Vol. 2.* (Ed. K.L.Mittal). VSP, Utrecht, 2003. P. 137
51. T.Watari, J.Fang, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto, T.Hirano. *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004)
52. G.-S.Lion, M.Maruyama, M.-A.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2499 (1993)
53. X.Guo, J.Fang, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1432 (2004)
54. X.Li, R.Jin, Z.Wang, Z.Cui, W.Xing, L.Gao. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 222 (2007)
55. X.Guo, J.Fang, T.Watari, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002)
56. Y.T.Hong, B.R.Einsla, Y.Kim, J.E.McGrath. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43**, 666 (2002)
57. B.R.Einsla, Y.-T.Hong, Y.S.Kim, F.Wang, N.Gunduz, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 862 (2004)
58. Y.Yin, J.Fang, Y.Cui, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *Polymer*, **44**, 4509 (2003)
59. T.Yasuda, Y.Li, K.Miyatake, M.Hirai, M.Nanasawa, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3995 (2006)
60. M.Nanasawa, S.Yamashita, M.Hirai, K.Miyatake, M.Watanabe. *Org. Prep. Proc. Int.*, **38**, 341 (2006)
61. Y.Yin, J.Fang, T.Watari, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1062 (2004)
62. N.A.Jönsson, F.Merenyi, F.Svahn, C.M.Gyllander. *Acta Chem. Scand., B*, **32**, 317 (1978)
63. K.Miyatake, T.Yasuda, M.Hirai, M.Nanasawa, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 157 (2007)
64. S.Chen, Y.Yin, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *Polymer*, **47**, 2660 (2006)
65. Z.Hu, Y.Yin, S.Chen, O.Yamada, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2862 (2006)
66. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, Д.Ю.Лихачев, С.А.Шевелев, В.А.Тартаковский. *Успехи химии*, **72**, 1011 (2003)
67. A.L.Rusanov, L.G.Komarova, V.A.Tartakovskiy, S.A.Shevelev. In *Recent Progress in Polycondensation*. (Eds T.Matsumoto, T.Trivandrum). Research Signpost, Kerala, India, 2002. P. 117
68. M.J.M.Abadie, A.L.Rusanov, L.G.Komarova, V.Yu.Voyteknas. In *Practical Guide to Polyimides. Processable Aromatic Polyimides Based on Non-Traditional Raw Materials*. Smithers Rapra Technology, Shawbury; Shrewsbury; Shropshire, 2007. P. 83
69. А.Л.Русанов, Е.Г.Булычева, М.Г.Бугаенко, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина, В.Ю.Войтекунас, М.Абади. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **52**, (2009) (в печати)
70. A.L.Rusanov, E.G.Bulycheva, M.G.Bugaenko, L.G.Komarova, S.A.Shevelev, M.D.Dutov, O.V.Serushkina, V.A.Mezhnev, J.-I.Sanchez, C.Iojoiu, V.Yu.Voyteknas, M.J.M.Abadie. In *Proceedings of the 8th International Symposium of Polyimides and High Performance Material (STEPI-8)*. Montpellier, France, 2008. P. 33
71. E.Vallejo, G.Pourcelly, C.Gavach, R.Mercier, M.Pineri. *J. Membr. Sci.*, **160**, 127 (1999)
72. H.Cornet, O.Diat, G.Gebel, F.Jousse, D.Marsacq, R.Mercier, M.Pineri. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 33 (2000)
73. C.Genies, R.Mercier, B.Sillion, N.Cornet, G.Gebel, M.Pineri. *Polymer*, **42**, 359 (2001)
74. C.Marestin, G.Gebel, O.Diat, R.Mercier. *Adv. Polym. Sci.*, **216**, 185 (2008)
75. S.Besse, P.Capron, O.Diat, G.Gebel, F.Jousse, D.Marsacq, M.Pineri, C.Marestin, R.Mercier. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **5**, 109 (2002)
76. G.Gebel, L.Gonon, G.Meyer, C.Petrot. In *The 15th Annual Meeting of North American Menopause Society (NAMS 2004, Oral Session Abstracts)*. Honolulu, Hawaii, 2004. P. 110
77. G.Meyer, G.Gebel, L.Gonon, P.Capron, C.Marsacq, C.Marestin, R.Mercier. *J. Power Sources*, **157**, 293 (2006)
78. G.A.Loughram, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **18**, 831 (1977)
79. Z.J.Jedlinski, B.Kowalski, U.Gaik. *Macromolecules*, **17**, 522 (1983)
80. G.P.Gao, Z.Y.Wang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **93**, 1627 (1995)
81. D.Sek, A.Wanic, E.Schab-Balcerzak. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 539 (1997)
82. C.Genies, R.Mercier, B.Sillion, R.Petiaud, N.Cornet, G.Gebel, M.Pineri. *Polymer*, **42**, 5097 (2001)
83. R.Yeo, H.Yeager. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 16.* (Eds B.E.Conway, R.E.White, J.M.Bockris). Plenum Press, New York, 1985. P. 437
84. C.Lee, S.Sundar, J.Kwon, H.Han. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004)
85. D.Poppe, H.Frey, K.D.Kreuer, A.Heinzel, R.Mülhaupt. *Macromolecules*, **35**, 7936 (2002)
86. K.Miyatake, E.Shouji, K.Yamamoto, E.Tsuchida. *Macromolecules*, **30**, 2941 (1997)
87. T.Kobayashi, M.Rikukawa, K.Sanui, N.Ogata. *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998)
88. F.Piroux, E.Espuche, R.Mercier, M.Pineri. *J. Membr. Sci.*, **223**, 127 (2003)
89. N.Cornet, G.Beaudoing, G.Gebel. *Sep. Purif. Technol.*, **22**, 681 (2001)
90. C.Lee, S.Sundar, J.Kwon, H.Han. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3621 (2004)
91. N.Gunduz, J.E.McGrath. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 1565 (2000)
92. Y.Zhang, M.Litt, H.Jang, R.F.Savinell, J.S.Wainright. In *Proceedings of the 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. (STEPI-5)*. (Eds M.J.M.Abadie, B.Sillion). Univ. Montpellier 2, France, 1999. P. 268
93. Y.Zhang, M.Litt, R.F.Savinell, J.S.Wainright. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 480 (1999)
94. K.Miyatake, H.Zhou, H.Uchida, M.Watanabe. *Chem. Commun.*, 368 (2003)
95. K.Miyatake, H.Zhou, M.Watanabe. *Macromolecules*, **37**, 4956 (2004)
96. Y.Sakaguchi, F.W.Harris. *Polym. J.*, **24**, 1147 (1992)
97. F.W.Harris, Y.Sakaguchi, M.Shibata, S.Z.D.Cheng. *High Perform. Polym.*, **9**, 251 (1997)
98. Y.Zhang, M.Litt, R.F.Savinell, J.S.Wainright, J.Vendramin. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 1561 (2000)
99. I.K.Spiliopoulos, J.A.Mikroyannidis. *Macromolecules*, **31**, 515 (1998)
100. H.-J.Kim, M.Litt. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **42**, 486 (2001)
101. K.Miyatake, H.Zhou, T.Matsuo, H.Uchida, M.Watanabe. *Macromolecules*, **37**, 4961 (2004)
102. K.Miyatake, N.Asano, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3901 (2003)
103. T.Watari, J.Fang, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto, T.Hirano. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, 165 (2003)
104. T.D.Gierke, G.E.Munn, F.C.Wilson. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981)
105. H.S.Lee, A.Roy, A.S.Badami, J.E.McGrath. *Polym. Mater. Sci. Eng. (Preprints)*, **95**, 210 (2006)
106. A.Roy, X.Yu, H.-S.Lee, A.S.Badami, S.Dunn, J.E.McGrath. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **48**, 246 (2007)

107. Y.S.Kim, F.Wang, M.Hickner, S.McCartney, Y.T.Hong, W.Harrison, T.A.Zawodzinski, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2816 (2003)
108. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **42**, 1225 (1973)
109. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C11**, 45 (1974)
110. F.Wang, M.Hickner, Y.S.Kim, T.A.Zawodzinski, J.E.McGrath. *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002)
111. T.Watari, H.Wang, K.Kuwahara, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Membr. Sci.*, **219**, 137 (2003)
112. X.Glipa, M.El Haddad, D.J.Jones, J.Rozieri. *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997)
113. R.W.Kopitzke, C.A.Linkous, H.R.Anderson, G.L.Nelson. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1677 (2000)
114. F.Lufrano, I.Gatto, P.Staiti, V.Antonucci, E.Passlacqua. *Solid State Ionics*, **145**, 47 (2001)
115. H.Manabe, M.Kawahara, M.Rikukawa, K.Sanui. *Polym. Prepr. (Japan)*, **49**, 3215 (2000)
116. Y.Yin, J.Fang, H.Kita, K.Okamoto. *Chem. Lett.*, **32**, 328 (2003)
117. Y.Yin, O.Yamada, Y.Suto, T.Mishima, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1545 (2005)
118. T.Nakano, S.Nagaoka, H.Kawakami. *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 753 (2005)
119. N.Asano, K.Miyatake, M.Watanabe. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2744 (2006)
120. N.Asano, K.Miyatake, M.Watanabe. *Chem. Mater.*, **16**, 2841 (2004)
121. T.Yasuda, K.Miyatake, M.Hirai, M.Nanasawa, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4439 (2005)
122. N.Asano, M.Aoki, S.Suzuki, K.Miyatake, H.Uchida, M.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1762 (2006)
123. Y.Yin, Y.Suto, T.Sakabe, S.Chen, S.Hayashi, T.Mishima, O.Yamada, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *Macromolecules*, **39**, 1189 (2006)
124. M.Aoki, N.Asano, K.Miyatake, H.Uchida, M.Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1154 (2006)
125. Y.Yin, S.Hayashi, O.Yamada, H.Kita, K.Okamoto. *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 696 (2005)
126. Y.Yin, O.Yamada, S.Hayashi, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3751 (2006)
127. H.-S.Lee, A.S.Badami, A.Roy, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4879 (2007)
128. N.Li, Z.Cui, S.Zhang, W.Xing. *J. Membr. Sci.*, **295**, 148 (2007)
129. F.Zhai, X.Guo, J.Fang, H.Xu. *J. Membr. Sci.*, **296**, 102 (2007)
130. Z.Hu, Y.Yin, H.Kita, K.Okamoto, Y.Suto, H.Wang, H.Kawasato. *Polymer*, **48**, 1962 (2007)
131. N.Li, Z.Cui, S.Zhang, W.Xing. *Polymer*, **48**, 7255 (2007)
132. K.Miyatake, T.Yasuda, M.Watanabe. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 4469 (2008)
133. H.Bai, W.S.W.Ho. *J. Membr. Sci.*, **313**, 78 (2008)
134. F.Zhang, N.Li, Z.Cui, S.Zhang, S.Li. *J. Membr. Sci.*, **314**, 24 (2008)
135. W.Li, Z.Cui, X.Zhang, L.Dai, W.Xing. *J. Membr. Sci.*, **315**, 172 (2008)
136. Y.Alvarez-Gallego, B.Ruffmann, V.Silva, H.Silva, A.E.Lozano, J.G.de la Campa, S.P.Nunes, J.de Abajo. *Polymer*, **49**, 3875 (2008)
137. O.Savard, T.J.Peckham, Y.Yang, S.Holdcroft. *Polymer*, **49**, 4949 (2008)
138. X.Zhu, H.Pan, Y.Liang, X.Jian. *Eur. Polym. J.*, **44**, 3482 (2008)
139. A.Rabiee, S.Mehdipour-Ataei, A.Banihashemi, H.Yeganeh. *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 361 (2008)

SULFONATED POLYNAPHTHYLIMIDES AS PROTON-CONDUCTING MEMBRANES FOR FUEL CELLS

A.L.Rusanov, E.G.Bulycheva, M.G.Bugaenko, V.Yu.Voitekunas, M.Abadi

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-5085

University of Montpellier 2

Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France, Fax +33(4)6714-9302

Main achievements in the field of synthesis of sulfonated polynaphthylimides and their precursors, *i.e.*, sulfonated aromatic diamines, are surveyed. Correlation of the structure of sulfonated polynaphthylimides with their physicochemical parameters, namely, chemical and thermal stability, moisture absorption, ion exchange capacity and proton conductivity, is demonstrated. Polynaphthylimides containing sulfonate groups in the polymer side chains are shown to be promising in producing polymeric proton-conducting electrolyte membranes for fuel cells.

Bibliography — 139 references.

Received 25th June 2008